# ENCYCLOPÉDIE
# CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE


## M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'instruction publique


PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE


MM. ARSON et AUDOUIN, ing. en chef des travaux chim. à la Compagnie parisienne du gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'École polytechnique; BERTHELOT, sénateur, membre de l'Institut
BOUILLET, ing. dir. de la maison Christophle; M. BOURGEOIS, prép. du cours de chimie organique au Muséum
BOURGOIN, profes. à l'École de pharm.; BOUTAN, ingén. des Mines; CAMUS, directeur de la Compagnie du gaz
Ad. CARNOT, directeur des études de l'École des mines; CHASTAING, pharmacien en chef de la Pitié
CLÈVE, prof. à l'Université d'Upsal; Ch. CLOEZ, répétit. à l'École polyt.; CUMENGE, ing. en chef des mines
CURIE (J.), maître de conférences à la Faculté des sciences de Montpellier; DEBIZE, ingénieur des manuf. de l'État
DEBRAY, membre de l'Institut; DECAUX, directeur des teintures des manuf. de l'État; DEHÉRAIN, prof. au Muséum
DITTE, professeur à la Faculté des sciences de Caen; DUBREUIL, président de la chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX, prof. à l'Instit. agronom.; DUPRÉ, s.-dir. du labor. municipal; DUQUESNAY, ing. des manuf. de l'État
EUVERTE, directeur des forges de Terre-Noire; De FORCRAND, docteur ès-sciences; FUCHS, ing. en chef des Mines
GAUDIN, ancien élève de l'École polytechnique, prof. de chimie; GIRARD, directeur du laboratoire municipal
L. GRUNER, inspecteur général des mines; GUNTZ, docteur ès-sciences
HENRIVAUX, direct. de la manuf. des glaces de St-Gobain; HERSEL, ingénieur civil des Mines
JOANNIS, docteur ès-sciences; JOLY, maître de conférences à la Sorbonne
JOULIE, pharmacien en chef de l'hospice Dubois; JUNGFLEISCH, professeur à l'École de pharmacie
KOLB, administrateur de la Société des manufactures des produits chimiques du Nord
LEIDIÉ, pharm. en chef de l'hôpital Necker; LEMOINE, ing. en ch. des ponts et chaussées, répétit. à l'École polytechnique
LODIN, ing. des mines; MALLARD, prof. à l'École des mines; MARGOTTET, prof. à la Faculté des sciences de Dijon
MARGUERITTE, prés. du conseil d'admin. de la compagnie paris. du gaz; MARGUIN, anc élève de l'École polyt.
MATHEY, dir. des houillères de Blanzy; MEUNIER (Stanislas), aide natur. au Muséum; MOISSAN, agrégé à l'Éc. de pharm.
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique
MUNTZ, dir. des travaux pratiques de Chimie au cons. des Arts-et-Métiers; NIVOIT, profes à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élève de l'École polytechnique; OGIER, dr. du laboratoire de toxicologie à la préfecture de police
PABST, chimiste principal au laboratoire municipal; PARMENTIER, profes. de la Faculté des sciences de Montpellier
PÉCHINEY, directeur des usines de produits chim. du midi; PERSOZ fils, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; PORTES, pharm. en chef de l'hôpital de Lourcine; PRUNIER, prof. à l'École de pharmacie
RIBAN, directeur du laboratoire de la Sorbonne; ROSWAG, ingénieur civil des Mines
ROUSSEAU, s.-dir. du laboratoire de chimie de la Sorbonne; SABATIER, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse
SARRAU, professeur à l'École polytechnique; SCHLAGDENHAUFEN, prof. à la Faculté de médecine de Nancy
SCHLŒSING, prof. au Conservatoire des arts et métiers; SOREL, anc. ingén. des manuf. de l'État
TERREIL, aide naturaliste au Muséum; TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille
URBAIN, répétiteur à l'École centrale des arts et manufactures; VERNEUIL, professeur de chimie
VIEILLE, ing. des poudres et salpêtres; VILLIERS, agrégé à l'École de pharm.; VINCENT, prof. à l'École centrale
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon; WELDON, membre de la Société royale de Londres, etc.


## TOME II. — MÉTALLOÏDES

3e *Section*

**Bore — Silicium — Silicates**

**Par MM. JOLY et CURIE**


PARIS

V^VE CH. DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES

**49, Quai des Augustins, 49**

1884

# BORE

Par **M. A. JOLY.**

### HISTORIQUE.

Toutes les tentatives faites pour isoler le radical de l'acide borique avaient échoué, lorsque, en 1807, la découverte des métaux alcalins, potassium et sodium, mit entre les mains de H. Davy, d'une part, et de Gay-Lussac et Thenard, de l'autre, un nouvel agent de réduction. Presque simultanément, en effet, en Angleterre et en France, dans l'année 1809, le *bore* était découvert. En 1824, Berzélius fit connaître un nouveau mode de préparation et un grand nombre de propriétés chimiques du nouveau corps simple. Plus tard, en 1857, les beaux travaux de H. Sainte-Claire Deville et Wöhler vinrent compléter cette étude.

Malgré que tant de chimistes éminents aient fait du bore l'objet de leurs recherches, il reste encore beaucoup à faire pour compléter son histoire; bien des points sont obscurs ou controversés, et nous aurons soin de les faire ressortir dans le cours de cette monographie.

## BORE AMORPHE

### PRÉPARATION.

Gay-Lussac et Thenard (*Recherches physico-chimiques*, I, page 216) ont obtenu le bore en réduisant l'acide borique par le potassium dans un tube de verre de 3 à 4 millimètres de diamètre et de 6 ou 7 centimètres de longueur, fermé à l'une de ses extrémités. On introduisait par couches alternatives, dans ce petit tube, $0^{gr},5$ de métal coupé en petits fragments et un peu plus du double de ce poids d'acide borique fondu et finement pulvérisé. Avant que le tube soit porté au

rouge, la réaction s'opère et donne lieu à une masse d'un vert noirâtre qui est un mélange de bore et de borate de potasse. L'eau dissout le borate et le bore reste libre. Ultérieurement, Gay-Lussac et Thenard ont substitué au tube de verre un tube de cuivre ou de fer.

La réaction qui donne naissance au bore peut se formuler ainsi :

$$4BoO^3 + 3K = Bo + 3(KO,BoO^3).$$

Mais on ne réussissait à préparer ainsi qu'une très petite quantité de matière ; le rendement est faible en effet, puisque le quart seulement de l'acide borique, comme le montre la relation ci-dessus, peut être réduit.

En 1824, Berzélius réussit à préparer le bore en réduisant par le potassium le fluoborate de potasse, sel très peu soluble qu'il obtenait en saturant à froid de l'acide fluorhydrique liquide avec de l'acide borique, et versant ensuite goutte à goutte, dans cette liqueur, une dissolution de fluorure de potassium jusqu'à ce qu'il ne se formât plus de précipité. Le sel ainsi obtenu était lavé avec soin et séché à une température voisine du rouge[1].

Berzélius introduisait dans un petit cylindre en fer le sel précédent, mélangé avec un poids de potassium sensiblement égal au sien (29,4 de potassium pour 31,3 de fluoborate sec). En chauffant légèrement le tube pour fondre le potassium et remuant avec une baguette de fer, il rendait le mélange plus intime, puis il élevait la température jusqu'au rouge sombre. La réaction se produisait sans violence, et en reprenant par l'eau, le bore se trouvait isolé du fluorure de potassium formé. Berzélius prescrit d'employer un léger excès de potassium, afin d'éviter la présence d'un excès de fluorure potassique que les lavages prolongés n'enlèvent que très difficilement.

On a la réaction suivante :

$$KFl,BoFl^3 + 3K = 4KFl + Bo.$$

On réussirait, par ce procédé, à isoler tout le bore du fluoborate, mais la préparation du fluoborate est pénible et dispendieuse, surtout s'il s'agit de préparer du bore en quantité un peu considérable et le prix relativement peu élevé de l'acide borique fait qu'on n'a pas à se préoccuper de n'en réduire que le quart, lorsqu'on opère d'après le procédé de Gay-Lussac et Thenard.

Ce ne sont pas là cependant les seules circonstances où le bore puisse être isolé. Dœbereiner (*Ann. de chim. et de phys.* (2), II, p. 214) put obtenir la réduction directe du borate de soude ou borax par le charbon. Après avoir fondu du borax et l'avoir réduit en poudre fine, il ajoutait $\frac{1}{10}$ de son poids de noir de fumée, et introduisait le mélange dans un canon de fusil fermé à un bout et portant à l'autre extrémité un tube pour recueillir les gaz. Il chauffait pendant deux heures au rouge blanc, tant qu'il se dégageait de l'oxyde de carbone. L'opération terminée, il restait dans le tube une masse compacte d'un gris noir que l'on pulvérisait et qui, après plusieurs lavages à l'eau bouillante et à l'acide chlorhydrique, donnait une

1. Nous indiquerons ultérieurement, en étudiant le fluorure de bore, d'autres procédés de préparation du fluoborate de potasse.

substance pulvérulente d'un vert noir. C'est du bore amorphe mélangé d'une petite quantité de charbon.

Dragendorff constata la mise en liberté du bore par la réduction du borax anhydre par le phosphore rouge (*Chem. Centr.*, 1861, p. 865), et Dumas en obtint en réduisant par l'hydrogène au rouge une substance qu'il désignait sous le nom d'hydrate de chlorure de bore et qui est probablement un oxychlorure.

Mais le procédé de préparation sur lequel il convient de fixer l'attention est sans contredit le procédé de Gay-Lussac et Thenard. C'est à ce procédé que H. Sainte-Claire Deville et Wöhler ont eu recours pour préparer de grandes quantités de bore amorphe.

*Procédé de H. Sainte-Claire Deville et Wöhler.* — Les modifications que H. Sainte-Claire Deville et Wöhler ont apportées au procédé employé par Gay-Lussac et Thenard ont rendu simple et rapide la préparation du bore amorphe.

Dans un creuset de fer préalablement porté au rouge, on projette un mélange d'acide borique anhydre grossièrement pulvérisé et de sodium coupé en fragments. Les proportions sont les suivantes :

| | |
|---|---|
| Acide borique . . . . . . . . . | 10 parties. |
| Sodium . . . . . . . . . . . . | 6 » |

On recouvre immédiatement avec 4 ou 5 parties de sel marin fondu et on ferme le creuset avec un couvercle en fer. L'addition immédiate du sel marin empêche le sodium de brûler, et de plus il rend très fluide la scorie d'acide borique et de borate de soude. On élève la température du creuset : une réaction peu violente se produit, signalée seulement par une légère crépitation. Lorsque, remuant la matière avec un ringard en fer, on s'est assuré que tout le sodium a disparu, on coule de haut la masse liquide dans de l'eau fortement acidulée par de l'acide chlorhydrique et placée dans une large terrine.

Il est préférable de n'opérer chaque fois que sur une centaine de grammes d'acide borique; la réaction se trouve rapidement terminée sans perte notable de sodium et le creuset, étant rouge encore lorsqu'on verse le produit liquide de la réaction, est prêt à recevoir une nouvelle charge. En répétant ces opérations sans interruption, on peut ainsi facilement traiter, en deux heures, 2 kilogrammes environ d'acide borique.

Chaque fois que l'on verse dans l'acide chlorhydrique étendu la scorie rouge, le liquide s'échauffe, ce qui facilite la dissolution de l'acide borique et du borate de soude, qui se trouvent d'ailleurs disséminés dans le liquide en petites masses et se désagrègent peu à peu. Le bore reste en suspension dans le liquide en flocons verdâtres. On remue de temps en temps le liquide de façon à faciliter la dissolution, puis on laisse reposer et l'on décante le liquide qui surnage. On fait bouillir la matière précipitée avec de l'acide chlorhydrique et l'on jette sur un filtre; on lave à plusieurs reprises avec de l'eau bouillante acidulée par l'acide chlorhydrique.

On laisse incomplètement sécher la matière de manière à pouvoir la détacher du filtre et l'on recommence les traitements à l'acide chlorhydrique : on recueille enfin le bore sur un filtre et on lave de nouveau. Quand le lavage se termine,

le bore passe au travers du filtre et le liquide prend une coloration jaune brun. On pourrait remédier à cet inconvénient en lavant avec de l'eau chargée d'une petite quantité de chlorhydrate d'ammoniaque, quitte à laver ensuite le bore avec de l'alcool. Il est préférable cependant de recueillir les eaux troubles dans une terrine et, lorsqu'on laisse reposer, on trouve au fond du vase un bore floconneux et très combustible.

Le bore doit être desséché sur des briques à la température ordinaire. La dessiccation de la matière, sur le filtre, dans le vide sec, présenterait cet inconvénient que, lorsqu'on laisse rentrer l'air, il arrive parfois que la matière prend feu d'elle-même, par place, et l'oxydation se communique à toute la masse.

Malgré ces traitements successifs qui demandent beaucoup de temps et de soins, on ne réussit pas à enlever au bore toutes les matières étrangères auxquelles il se trouve intimement mélangé. La matière renferme encore de l'acide borique, du sodium, du fer, de l'hydrogène, et peut-être aussi de l'eau qu'elle retient énergiquement.

## PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Le bore amorphe préparé comme nous venons de l'indiquer est une poudre d'un vert foncé ou brune. Lorsqu'on a évité, dans les traitements destinés à le débarrasser de l'excès d'acide borique et du borate de soude, toute élévation de température, il est en flocons qui donnent, par dessiccation, une poudre vert foncé. Mais il est le plus souvent d'un brun foneé tirant sur le vert, et il semble qu'il existe diverses variétés allotropiques de ce corps simple, au moins deux. Lorsqu'on chauffe en effet dans de l'hydrogène pur du bore préparé à basse température et bien desséché, il prend feu par places. Lorsqu'on effectue cette calcination au rouge vif, le bore devient brun foncé et cette variété est bien moins altérable que la première par les agents chimiques, comme l'avait remarqué Berzélius.

Le bore amorphe est mauvais conducteur de la ehaleur. Sa chaleur spécifique est 0,255 (Kopp). Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, etc. Cependant nous avons déjà signalé un fait curieux qui tendrait à faire croire que le bore se dissout dans l'eau ; lorsque, dans la purification du bore, on a enlevé par des lavages la majeure partie des matières salines qui l'accompagnent, la liqueur qui tient le bore en suspension ne peut être filtrée ; la liqueur qui passe au travers du filtre a une teinte d'un jaune foncé. Elle se trouble lorsqu'on y verse une dissolution de sel ammoniac, et le bore se précipite. Par évaporation, le liquide l'abandonne sous forme d'une croûte translucide, d'un vert jaunâtre, qui devient opaque par une dessiecation complète. Le bore est donc susceptible de prendre l'état colloïdal, et il perd cette propriété, lorsqu'on le chauffe dans un gaz inerte.

Ce fait établit done que le bore est un produit de réaction par voie humide, qu'il est mis en liberté par les lavages successifs auxquels on soumet la matière brute, et qu'il résulte de la décomposition par l'eau et les liquides acides, d'un borate alcalin qui a pris naissance à la température élevée de la réaction primitive.

## PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Le bore amorphe brûle dans l'air ou dans l'oxygène avec un grand dégagement de chaleur et de lumière; cependant l'oxydation ne peut être complète, parce que l'acide borique qui prend naissance, fusible mais non volatil, protège le reste de la matière de l'oxydation. Lorsque le bore a été préparé à basse température (variété verte), l'oxydation se produit souvent sans élévation préalable de la température. C'est ainsi que le bore séché sur un filtre, dans le vide sec, prend feu quelquefois lorsqu'on laisse brusquement rentrer l'air sous la cloche. Mais la variété brune brûle plus difficilement. Cependant il est arrivé parfois que du bore, desséché à 200°, au bain d'huile dans un courant d'hydrogène, et refroidi lentement dans ce dernier gaz, a pris feu spontanément au contact de l'air. Mais dans ce dernier cas il est possible que l'hydrogène ait été absorbé par la matière et l'ait ainsi rendue plus oxydable.

Le bore prend feu au rouge dans la vapeur d'eau ; il se dégage de l'hydrogène et l'acide borique formé est entraîné partiellement par la vapeur d'eau, tandis qu'une autre partie protège le bore contre l'action de la vapeur.

Dans la vapeur de soufre au rouge, il brûle avec une flamme rouge et donne le sulfure amorphe $BoS^3$. Chauffé dans un courant d'hydrogène sulfuré, le bore amorphe se transforme en sulfure cristallisé (Deville et Wöhler).

Le bore prend feu dans un courant de chlore sans qu'il soit nécessaire de déterminer la réaction par une élévation de température préalable, si pendant sa préparation on a évité tout échauffement; sinon il est nécessaire de le chauffer au rouge sombre. Il se forme ainsi du chlorure de bore très volatil $BoCl^3$. Dans la vapeur de brome, il donne également un bromure $BoBr^3$, mais on n'a pas réussi à le combiner avec l'iode.

Une propriété chimique qui lui est particulière est celle qu'il a de se combiner avec l'azote libre, avec dégagement de chaleur et de lumière, pour donner un azoture de bore BoAz. Il est impossible de chauffer du bore amorphe dans un creuset perméable à l'azote des gaz du foyer sans constater sa transformation en azoture : on ne peut éviter cette combinaison qu'en entourant le creuset d'un mélange de rutile et de charbon qui jouit également de la propriété d'absorber l'azote au rouge vif. Le bore décompose l'ammoniaque lorsqu'on le chauffe dans un courant de ce gaz, et il se dégage de l'hydrogène; chauffé dans un courant de bioxyde d'azote, il prend feu et il résulte de la réaction un mélange d'acide borique et d'azoture :

$$5Bo + 3AzO^2 = 2BoO^3 + 3BoAz.$$

C'est donc le seul corps connu qui jouisse de la propriété d'absorber à la fois les deux éléments de l'air.

L'acide nitrique et l'eau régale, aussi bien que l'acide sulfurique concentré et bouillant, attaquent le bore amorphe et le transforment en acide borique. Il réduit l'acide phosphorique fondu et il y a mise en liberté de phosphore. On peut le faire bouillir avec de l'acide chlorhydrique sans qu'il soit sensiblement altéré, mais lorsqu'on le chauffe dans un courant de gaz chlorhydrique, il se forme du chlorure

de bore et il se dégage de l'hydrogène. H. Sainte-Claire Deville et Wöhler n'ont pas réussi à obtenir une combinaison analogue en silicichloroforme $Si^2HCl^3$. Le gaz chlorhydrique réagit d'ailleurs sur le bore à une température beaucoup plus élevée que sur le silicium.

Un mélange de nitre et de bore détone avec violence lorsqu'on le porte au rouge sombre. Lorsqu'on fond le bore avec de la potasse, il se forme un borate avec dégagement d'hydrogène provenant de la réduction de l'eau :

$$3(KO,HO) + Bo = 3KO,BoO^3 + 3H.$$

Si on le chauffe avec du carbonate de potasse ou de soude sec, il brûle aux dépens de l'oxygène de l'acide carbonique, et le carbone est mis en liberté :

$$3(2KO,C^2O^4) + 4Bo = 2(3KO,2BoO^3) + 6C.$$

Le bore est donc un réducteur énergique. Les chlorures de mercure, de plomb, d'argent, sont réduits à haute température par ce métalloïde et il se dégage du chlorure de bore. L'iodure rouge de mercure et l'iodure d'argent sont sans action.

La galène est réduite par le bore : il se forme du plomb et du sulfure de bore

Avec les métaux il forme, soit directement, soit par voie indirecte, des composés dont quelques-uns sont remarquables par leurs formes cristallines : nous étudierons quelques-uns de ces borures.

---

# PRODUITS CRISTALLISÉS DÉSIGNÉS SOUS LE NOM DE BORE ADAMANTIN.

En réduisant l'acide borique par l'aluminium, à la température de fusion du nickel, H. Sainte-Claire Deville et Wöhler obtinrent des produits cristallisés d'un grand éclat et d'une dureté comparable à celle du diamant. Ces cristaux, bien qu'ils renferment de petites quantités d'aluminium et de carbone, dont la présence pouvait être considérée comme accidentelle[1], étant données les circonstances mêmes

1. H. Deville et Wöhler, qui avaient opéré sur des mélanges de cristaux, trouvaient à l'analyse des proportions variables de carbone et d'aluminium. Voici comment ils interprétaient leurs analyses.

« Le carbone qu'on rencontre dans les cristaux de bore doit être considéré comme étant à l'état de diamant. Car, d'après toutes nos analyses, plus la quantité de charbon y est forte, plus la transparence paraît augmenter ; et l'on sait que quelques millièmes de carbone noir, et peut-être moins encore, suffisent pour colorer d'une teinte très foncée les verres dans lesquels on ne peut pas supposer le charbon combiné avec la matière qu'il colore : on est de plus obligé d'admettre que le carbone est cristallisé avec le bore dont il ne possède pas la forme.

« Cette hypothèse n'a rien de contraire aux faits que l'on observe dans certains cas, où l'on voit une matière dont la proportion est dominante imposer sa forme à des substances avec lesquelles elle a une certaine analogie de propriétés chimiques.

« Ces observations s'appliquent à l'aluminium, dont la présence dans le bore en quantités très varia-

où ils se produisaient, ont été regardés par les deux éminents chimistes comme la forme cristallisée du bore; cette variété était au bore amorphe de Gay-Lussac et Thenard ce que le diamant est au charbon commun. Et c'est sous le nom de bore *adamantin* ou diamant de bore que ces cristaux ont été désignés et décrits. Cependant, dans ces dernières années, des doutes se sont élevés sur leur véritable nature; M. Hampe[1], qui a repris leur étude, ne considère plus la présence de l'aluminium comme accidentelle, tous les cristaux en renferment en quantités invariables; quelques-uns contiennent aussi normalement du carbone. Pour le chimiste allemand, il y a lieu de distinguer deux produits différents, correspondant avec deux principales variétés de bore adamantin de H. Sainte-Claire Deville et Wöhler; l'un serait un borure d'aluminium, l'autre un boro-carbure de ce métal.

## BORE ADAMANTIN DE H. DEVILLE ET WÖHLER.

### PRÉPARATION.

La réduction de l'acide borique par l'aluminium doit être effectuée, d'après H. Deville et Wohler, dans les conditions suivantes : On introduit dans un creuset en charbon de cornue 100 grammes d'acide borique fondu en fragments et 80 grammes d'aluminium en gros morceaux. Le creuset, enveloppé de poussier de charbon, est placé dans un creuset de plombagine et chauffé dans un bon fourneau à vent, à l'aide de charbon de cornue. On maintient le creuset à la température de fusion du nickel pendant 5 à 6 heures, ou plutôt aussi longtemps que les creusets résistent.

Lorsque, après refroidissement, on casse le creuset, on trouve, au-dessous d'une couche vitreuse d'acide borique, les morceaux d'aluminium que l'on avait introduits, nettement séparés les uns des autres, et enveloppés d'une gangue alumineuse grise, sur laquelle brillent des cristaux d'un grand éclat. Toute cette partie métallique se détache facilement de la masse vitreuse; on la traite à froid par l'acide chlorhydrique étendu qui dissout l'aluminium et une trace de fer ; après décantation et lavage, on fait bouillir le résidu de cette première attaque avec une lessive de soude moyennement concentrée et bouillante, enfin on met les cristaux en digestion avec un mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique qui enlève un peu de silicium.

Quelques cristaux sont isolés, d'autres adhèrent fortement à la gangue alumineuse et le tout se trouve mélangé de plaques d'alumine qui ont résisté à toutes

bles (depuis 0 jusqu'à 13 pour 100) n'indique jamais une combinaison, car la formule $AlBo^7$ exigerait déjà près de 20 p. 100 d'aluminium (*Ann. de chim. et de phys.* (3), LII).

1. Liebig's Annalen der Chem., CLXXXIII, p. 75.

les attaques et à des lamelles hexagonales jaunes, à éclat métallique d'un borure d'aluminium BoAl. On enlève à la pince les plus grosses plaques d'alumine, et l'on attaque le tout par une solution très concentrée de soude qui dissout, avec dégagement d'hydrogène, les cristaux de borure d'aluminium, et les dernières parcelles de métal qui ont pénétré entre les fissures des cristaux de bore. On reprend par l'eau bouillante et on termine par une dernière attaque à l'acide chlorhydrique.

On sépare à la pince les cristaux de bore : malheureusement beaucoup de ces cristaux adhèrent à la gangue et l'on ne réussit guère à les en débarrasser, même par le traitement suivant, indiqué par H. Deville et Wöhler. Parfois une digestion un peu prolongée avec de l'acide fluorhydrique suffit pour dissoudre l'alumine. Quand il n'en est pas ainsi, on fond les cristaux impurs avec de l'acide phosphorique vitreux dans un creuset de porcelaine en évitant d'élever la température jusqu'au point où, les cristaux réduisant l'acide phosphorique, il se dégagerait de l'hydrogène et des vapeurs de phosphore brûlant avec une flamme verte. Après avoir maintenu la matière en fusion pendant un certain temps, on coule le contenu du creuset, on fait bouillir avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et il reste du bore, mélangé d'une poussière cristalline d'un phosphate d'alumine cubique, $Al^2O^3,PhO^5$, qui ne se dissout que dans une solution très concentrée de soude. Le bore, après ce traitement, est en grande partie débarrassé d'alumine, mais il faut le plus souvent renouveler les traitements parce que le phosphate d'alumine, qui prend naissance pendant la réaction, a cristallisé à la surface de la gangue aux dépens de laquelle il a pris naissance et la protège contre l'action ultérieure de l'acide phosphorique. Ce procédé pourra être employé pour purifier des cristaux souillés d'une petite quantité de gangue, mais il ne permettra que bien difficilement d'isoler les cristaux implantés dans d'épaisses lames de corindon

## PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Les cristaux que Deville et Wöhler regardaient comme du bore cristallisé peuvent être classés en trois variétés distinctes.

1° La première variété se présente sous la forme de lames douées d'un grand éclat métallique, noires, transparentes cependant lorsqu'elles sont très minces. Les lamelles se laissent facilement diviser par clivage, ce qui rend les cristaux très fragiles, bien qu'ils soient très durs. L'analyse a donné :

| | |
|---|---|
| Carbone. . . . . . . . . . . | 2,4 |
| Bore . . . . . . . . . . . . | 97,6 |
| | 100,0 |

La forme cristalline de cette variété n'a pu être déterminée ; l'angle de certaines faces diffère peu de l'angle de l'octaèdre régulier. Cependant, l'examen dans la lumière polarisée montre que ces cristaux n'appartiennent pas au système régulier.

2° Les cristaux que l'on obtient généralement en plus grande quantité que les précédents lorsque l'on a opéré la réduction de l'acide borique à la température la

plus élevée que puissent supporter les creusets de plombagine, sont jaune de miel ou rouge grenat; quelques-uns sont à peine colorés. Quelques cristaux sont d'une limpidité et d'une transparence parfaites, et tous ont un bel éclat adamantin. Ce sont de petits cristaux octaédriques, groupés le plus souvent sous forme de prismes longs et échancrés comme les dents d'une scie; quelques cristaux implantés dans la gangue alumineuse ne montrent qu'un pointement octaédrique très net; d'autres, très petits, sont des prismes à huit faces terminés par ce même pointement.

L'action que ces cristaux exercent sur la lumière polarisée exclut ces cristaux du système cubique. D'ailleurs les faces sont si réfléchissantes et si nettes que les mesures d'angle peuvent se faire avec la plus grande précision.

La forme cristalline est un prisme droit à base carrée dont les paramètres, calculés d'après l'inclinaison des faces de l'octaèdre le plus développé du cristal, sont dans le rapport de un pour les axes horizontaux, à 0,578 pour l'axe vertical[1]. Les mesures de Sella et de Sartorius von Walterhausen s'accordent avec les mesures de Deville et Wöhler. Les faces dominantes sont les faces de l'octaèdre $a^1$, de l'octaèdre $a^2$, les faces verticales $m$, $h^1$ et la base $p$ (figures 1 et 2).

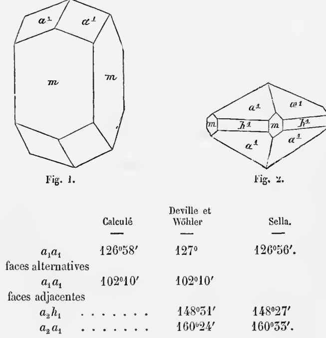



Fig. 1.

Fig. 2.

| | Calculé | Deville et Wöhler | Sella. |
|---|---|---|---|
| $a_1 a_1$ faces alternatives | 126°58′ | 127° | 126°56′. |
| $a_1 a_1$ faces adjacentes | 102°10′ | 102°10′ | |
| $a_2 h_1$ | . . . . . . . | 148°31′ | 148°27′ |
| $a_2 a_1$ | . . . . . . . | 160°24′ | 160°33′. |

Ces angles appartiennent avec la même valeur à tous les cristaux quelle que soit leur couleur, depuis le grenat foncé jusqu'au jaune de miel presque incolore.

1. L'étain est le seul métal qui ne cristallise pas dans le système cubique ou rhomboédrique; il est complètement isomorphe avec le bore jaune; les cristaux d'étain se composent des mêmes formes $m, h^1$, et l'angle $a^2 h^1 = 148°34'$ (Sella). Mais cette remarque perd de sa valeur s'il est démontré que les cristaux jaunes que nous examinons ici ne sont pas, comme le croyaient Deville et Wöhler, du bore adamantin, mais une combinaison complexe de bore, de carbone et d'aluminium comme cela résulterait du travail de M. Hampe.

3° Il est une troisième forme sous laquelle se présente encore le bore, et cette variété est beaucoup plus dure que la précédente, présentant les analogies les plus grandes avec cette variété de diamant que les lapidaires appellent le *boort*.

On l'obtient en épuisant à plusieurs reprises l'action de l'acide borique en grand excès sur l'aluminium et à une température assez élevée pour que l'acide borique soit rapidement volatilisé. Pour obtenir quelques grammes de cette substance, Deville et Wöhler volatilisaient rapidement, dans des vases en charbon de cornue, 20 à 30 grammes d'acide borique. Il reste dans le creuset une masse caverneuse rouge chocolat clair, hérissée de cristaux d'un grand éclat. On réussit à enlever un peu de fer et d'aluminium au moyen de la soude et de l'acide chlorhydrique, mais l'alumine cristallisée ou corindon, dont la masse est imprégnée, résiste à tous les dissolvants.

Cette troisième variété paraît au microscope entièrement composée de petits cristaux; à l'œil nu on en aperçoit de très nets et de très distincts, mais ils sont trop petits pour être mesurés; ils paraîtraient se rapprocher cependant, plus que les variétés précédentes, de la forme octaédrique.

## PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

L'étude des propriétés chimiques a été malheureusement faite sur des mélanges des matières précédentes; Deville et Wöhler n'indiquent pas dans leur mémoire à quelle variété se rapportent les réactions qu'ils décrivent. Il est probable cependant qu'ils ont particulièrement étudié les cristaux jaunes, bruns ou même noirs qui se forment le plus abondamment lorsqu'on réduit l'acide borique par l'aluminium à la température la plus élevée soutenue aussi longtemps que le permet la résistance de deux enveloppes de plombagine.

Le bore adamantin peut être chauffé à la température de fusion de l'iridium, sans porter aucune trace d'un changement d'état.

A une température élevée il résiste à l'action de l'oxygène; il s'oxyde cependant à la température où le diamant brûle, mais une petite couche d'acide borique, qui recouvre les cristaux d'un enduit pâteux, protège les cristaux contre l'action ultérieure de l'oxygène.

Dans une atmosphère de chlore, le bore s'enflamme au rouge et donne du chlorure de bore gazeux. Au moment où la combustion commence, même lorsque le chlore a été soigneusement desséché, on voit se former des fumées blanches et il se dépose sur les parois froides du tube un sublimé cristallin d'un oxychlorure de bore qui a pris naissance aux dépens d'une trace d'humidité ou d'air resté dans les appareils.

Les acides purs ou mélangés n'ont aucune action sur le bore, soit à froid, soit à chaud; l'eau régale cependant paraît l'attaquer légèrement par un contact prolongé. L'acide iodique dissout les cristaux de bore à 200° (Ditte). Le bisulfate de potasse les oxyde et il se dégage de l'acide sulfureux.

Une solution concentrée et bouillante de soude caustique n'altère pas le bore, et c'est ce qui permet de séparer les cristaux que nous étudions ici des lamelles hexagonales du borure BoAl facilement soluble dans les solutions alcalines, avec incan-

descence; mais la soude fondue le dissout au rouge franc. Le nitre, dans les mêmes conditions, paraît être sans action.

Chauffé au chalumeau entre deux lames de platine, le bore détermine immédiatement la fusion du métal par suite de la formation d'un borure fusible. En chauffant du bore amorphe avec de la mousse de platine, à peu près à la température de fusion de la fonte, on obtient un alliage très cassant. On obtient des alliages semblables avec le palladium et l'iridium, quoique celui-ci exige pour fondre une température beaucoup plus élevée. L'osmiure d'iridium se combine avec le bore à haute température, et fond en produisant un culot gris d'acier d'une extrême dureté.

La densité du bore est 2,68, c'est-à-dire supérieure à celle du silicium cristallisé qui est 2,65. La poussière est jaune.

Pour la dureté, le bore est intermédiaire entre le corindon et le diamant. Le bore raye le corindon avec la plus graude facilité, à tel point que l'on peut, à l'aide d'un cristal de bore, percer rapidement les rubis les plus durs. Le diamant peut même être rayé par le bore, mais le bore, tout en usant le diamant, agit beaucoup plus lentement que le diamant lui-même. On peut se servir d'un petit cristal de bore pour couper le verre comme on se servirait d'un diamant.

Les cristaux de bore non transparents, possèdent un très vif éclat qui ne peut appartenir qu'à une substance très réfringente; les cristaux transparents et peu colorés possèdent en effet une réfringence comparable à celle du diamant.

## ANALYSE.

L'analyse des diverses variétés de bore cristallisé a été faite par Deville et Wöhler en attaquant les cristaux par le chlore.

Le bore pesé dans une nacelle de platine était brûlé par le chlore dans un long tube de verre de Bohême placé sur une grille à analyse. La nacelle était placée près de l'extrémité du tube par laquelle arrivait le chlore et, l'air ayant été chassé par un courant prolongé de chlore sec, on élevait peu à peu la température jusqu'au point de ramollissement du verre. Le bore prend feu et brûle lentement; il se dégage du chlorure de bore et il reste, lorsque la matière est carburée, un résidu de charbon très divisé conservant le plus souvent la forme des cristaux de bore.

Un peu au delà des points chauffés se dépose un sublimé blanc légèrement jaunâtre qui renferme un oxychlorure de bore, du chlorure de soufre provenant de l'action du chlore sur le caoutchouc vulcanisé et des chlorures d'aluminium et de fer.

Pour analyser ce sublimé, on le dissout dans l'eau et on évapore cette dissolution presque à sec, en y ajoutant un peu de fluorhydrate de fluorure de sodium (ou mieux du fluorure d'ammonium) et un excès d'acide sulfurique, on évapore jusqu'au point où l'acide sulfurique entre en vapeur et on reprend par l'eau. Il reste sur le filtre une petite quantité de silice et la dissolution traitée par l'ammoniaque donne un précipité d'alumine qui sera le plus souvent ferrugineuse.

### RECHERCHES DE M. HAMPE.

*Cristaux noirs* $AlBo^6$. — Nous avons vu que les cristaux noirs qui constituent la première variété de bore de H. Sainte-Claire Deville et Wöhler renfermaient du carbone. En étudiant à nouveau les grandes lamelles noires cristallisées que l'on rencontre parmi les produits de réduction de l'acide borique par l'aluminium, M. Hampe est arrivé à un résultat tout différent. Ces cristaux ne renfermeraient pas de carbone, mais de l'aluminium (17 pour 100 environ), et comme ils présentent une composition invariable, ils constitueraient une combinaison de bore et d'aluminium dont la formule serait $AlBo^6$.

Ces cristaux se forment à l'exclusion des cristaux jaunes octaédriques lorsqu'on réduit l'acide borique par l'aluminium dans un creuset de terre réfractaire. M. Hampe prescrit d'opérer de la façon suivante.

L'acide borique fondu et pulvérisé est introduit dans un creuset de terre réfractaire anglaise et l'aluminium est placé au centre de la masse, en un seul morceau. Le creuset est fermé par un couvercle de même matière luté avec du kaolin, et placé dans un creuset de Hesse; l'intervalle entre les deux creusets est rempli de sable lavé à l'acide chlorhydrique et calciné. Le couvercle du second creuset est également luté. Chaque opération porte sur 100 à 200 grammes d'aluminium et 200 à 400 grammes d'acide borique.

Le creuset est chauffé pendant 3 heures environ à l'aide de charbon de cornue, à la température de fusion du fer, puis on le laisse refroidir lentement pendant 12 à 18 heures.

A l'ouverture du creuset, on trouve un culot d'aluminium pénétré de cristaux et, dans une gangue alumineuse, des géodes de cristaux noirs que l'on traite, comme il a été dit ci-dessus, successivement par l'acide chlorhydrique et la potasse. De ces cristaux une partie s'est détachée de la gangue par les traitements successifs; mais la majeure partie y adhère assez fortement pour qu'il ne soit pas possible de les détacher. En sorte que, si l'on s'en tient aux cristaux libres de toute trace d'alumine, et ce sont les seuls qui puissent être étudiés, le rendement d'une telle opération est fort minime: 100 grammes d'aluminium ne fournissent pas plus de 2 grammes de cristaux parfaitement isolés. M. Hampe a obtenu le même produit en faisant réagir un mélange d'acide borique et de cryolithe sur l'aluminium ou en faisant passer des vapeurs de fluorure de bore sur de l'aluminium porté à une haute température.

Le poids spécifique des cristaux purs est de 2,5345 à 17°,2; leur dureté est comprise entre 9 et 10, c'est-à-dire qu'elle est comprise entre les duretés du corindon et du diamant.

Leur forme cristalline doit être rapportée, d'après von Groddek qui a examiné les cristaux obtenus par Hampe, au système du prisme rhomboïdal oblique. Les figures 3 et 4 donnent les principales formes de ces cristaux. Le plus souvent c'est la face $h^1$ qui domine; la face $p$ et les faces $b^{\frac{1}{2}}$ et $d^{\frac{1}{2}}$ peu développées donnent aux cristaux l'aspect de larges lamelles hexagonales irrégulières. On dis-

tingue encore sur certains cristaux de petites facettes triangulaires désignées sur les figures par $x$ et $y$.

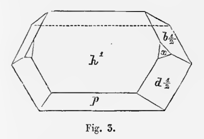



Fig. 3.

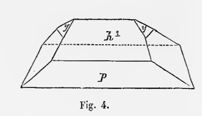



Fig. 4.

Ces cristaux ne renferment que du bore et de l'aluminium; en les brûlant par le chromate de plomb il n'a pas été possible de constater la formation d'acide carbonique. Quant au rapport entre les poids de bore et d'aluminium, il serait constant pour des échantillons provenant de préparations différentes. Hampe a obtenu les résultats suivants :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Al. . . . . . . | 16,85 | 17,05 | 17,00 | 17,16 | 17,30 |
| Fe. . . . . . . | 0,16 | | 0,09 | | » |
| Cu. . . . . . . | 0,04 | | 0,07 | | — |
| Bo (p. diff.) . . | 82,95 | | 82,84 | | 82,70 |
| | 100,00 | | 100,00 | | 100,00 |

La formule $AlBo^6$ donnerait :

| | |
|---|---|
| Al. . . . . . . . | 17,24 |
| $Bo^6$ . . . . . . . | 82,76 |
| | 100,00 |

L'analyse de ces cristaux peut être faite en les attaquant par l'acide nitrique bouillant, qui les dissout assez rapidement lorsqu'ils sont pulvérisés, et l'on dose l'alumine dans la dissolution.

L'acide chlorhydrique est sans action sur les cristaux noirs; l'acide sulfurique bouillant et concentré les attaque lentement, encore cette attaque n'est-elle que superficielle. Mais l'acide nitrique bouillant les dissout peu à peu, avec un dégagement abondant de vapeurs nitreuses; il reste presque toujours, comme résidu de cette attaque, une petite quantité de corindon, provenant d'inclusions ou de traces de gangue adhérant aux cristaux. Les solutions alcalines sont sans action, mais la potasse fondue les attaque rapidement avec incandescence; le chromate de plomb agit de même. Le nitre fondu ne peut les oxyder, mais le bisulfate de potasse les attaque lentement. Ils brûlent dans le gaz chlore en donnant du chlorure de bore et du chlorure d'aluminium.

*Cristaux jaunes.* $C^2Al^3Bo^{24}$. Quant aux cristaux jaunes, ils ont été préparés par Hampe dans les circonstances où Wöhler et H. Deville les avaient eux-mêmes obtenus.

La forme cristalline de ces cristaux est bien celle que leur avaient assignée Wöhler et Deville, Sartorius von Walterhausen et Sella, c'est-à-dire un octaèdre quadratique.

Le poids spécifique est 2,618 à 13°; 2,611 à 20°. L'acide chlorhydrique concentré les attaque lentement sous l'action de la chaleur, mais l'acide nitrique bouillant les dissout beaucoup plus rapidement, surtout s'ils sont finement pulvérisés, que les cristaux noirs. L'acide sulfurique concentré et bouillant les attaque aussi assez rapidement. La potasse fondue et le chromate de plombs les dissolvent comme les cristaux noirs. Lorsqu'on les brûle par le chromate de plomb, on constate facilement qu'il se dégage de l'acide carbonique et le carbone, dosé par cette méthode, y serait en proportion invariable, comme le bore et l'aluminium. L'analyse a donné :

| | Trouvé | | | | Moyenne. |
|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | IV | |
| Al | 13,45 | 13,18 | 13,06 | 12,94 | 13,15 |
| Fe | 0,26 | » | 0,24 | 0,24 | 0,24 |
| Cu | 0,05 | » | 0,08 | » | 0,04 |
| C | 3,67 | » | 3,71 | 3,89 | 3,76 |
| Bo (p. diff.) | 82,57 | » | 82,91 | 82,93 | 82,81 |
| | 100,00 | | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Le calcul fait d'après la formule $C^2Al^3Bo^{24}$ donne :

| | |
|---|---|
| $Al^3$ | 13,002 |
| $C^2$ | 3,783 |
| $Bo^{24}$ | 83,215 |
| | 100,000 |

On pourrait considérer ces cristaux comme une combinaison du borure d'aluminium $AlBo^6$ et d'un carbure de bore $Bo^5C$ :

$$3(AlBo^6) + 2(Bo^5C).$$

### RECHERCHES DE M. A. JOLY.

Si les travaux de H. Sainte-Claire Deville et Wöhler d'une part et ceux de M. Hampe de l'autre, s'accordent pour attribuer aux octaèdres quadratiques jaunes ou bruns une composition complexe, il existe cependant entre la façon dont ils envisagent leur constitution une différence essentielle; pour les premiers, l'aluminium et le carbone sont des éléments accidentels et la forme cristalline observée est celle du bore *adamantin :* pour l'auteur allemand, l'aluminium et le carbone sont des éléments essentiels, la composition est invariable, c'est une combinaison triple, un boro-carbure d'aluminium.

Mais il est un autre point sur lequel existe le désaccord le plus complet. Tandis que les cristaux noirs ne renfermeraient que du carbone comme élément étranger

d'après H. Deville et Wöhler, M. Hampe n'y trouve que de l'aluminium en proportion constante et n'y signale pas trace de carbone. Il est impossible d'admettre que des chimistes aussi habiles aient commis des erreurs d'analyse assez grossières pour laisser passer inaperçues des quantités aussi considérables de carbone ou d'aluminium que celles qu'ils signalent de part et d'autre. Pour déterminer la composition des cristaux noirs, H. Deville et Wöhler les attaquaient par le chlore et la présence de l'aluminium dans la matière est manifestée par la formation d'un chlorure d'aluminium jaunâtre légèrement ferrugineux, et si les cristaux renferment 13 pour 100 d'aluminium, le chlorure d'aluminium formé à ses dépens eût été facilement visible. C'est là d'ailleurs un des avantages de cette méthode d'analyse par le chlore que, si elle ne permet pas un dosage bien précis de chacun des éléments que renferme la matière analysée, on voit nettement, d'après la différence de volatilité, la couleur et la réaction des diverses essences, d'après la nature du résidu, quels sont ces éléments. M. Hampe, dosant le carbone par combustion de la substance avec du chromate de plomb, n'aurait pu négliger la présence de 3 à 4 pour 100 de carbone.

Il faut nécessairement que l'on ait confondu, d'après l'aspect extérieur, des substances bien différentes, et c'est ce qu'il est facile d'établir. A la température élevée à laquelle ils opéraient, dans des creusets de charbon, et par conséquent dans une atmosphère carburée, Deville et Wöhler n'obtenaient jamais qu'une très petite quantité de ces grands cristaux lamellaires noirs qu'ils ont signalés les premiers et dont ils ont fait leur première variété de boré. On peut faire de nombreuses opérations, en chauffant les creusets de plombagine à la température la plus élevée soutenue pendant 7 à 8 heures, sans apercevoir plus de 2 ou 3 de ces cristaux : quelquefois même on n'en obtient pas du tout. Mais, à part quelques cristaux jaunes ou bruns transparents, enchâssés dans une gangue alumineuse et qui accusent immédiatement leur forme octaédrique, on trouve une grande quantité de cristaux, groupés comme Deville et Wöhler l'ont décrits, en longues aiguilles dentelées, de couleur brun foncé, ou même noires. A ces longues aiguilles se trouvent fréquemment accolés des cristaux noirs à reflet métallique, beaucoup plus petits, souvent en masses fibreuses. On obtient ces cristaux noirs presque seuls lorsque l'on opère sur une petite quantité de matière (50 grammes d'aluminium environ), dans de petits creusets en charbon des cornues, et que l'on prolonge la durée de chauffe. Ce sont ces cristaux noirs que Deville et Wöhler ont certainement analysés; mais, frappés de la présence de quelques grandes lamelles de même couleur, ils ont cru à l'identité des deux substances. M. Hampe au contraire, constatant que les grands cristaux noirs qu'il isolait à la pince et qu'il pouvait obtenir d'ailleurs en plus grande quantité lorsqu'il opérait à température plus basse, ne renfermaient que du bore et de l'aluminium, sans trace de carbone, chercha à les préparer en chauffant l'acide borique et l'aluminium dans un creuset en terre réfractaire, à la température de fusion de l'acier, et réussit à les obtenir seuls.

Il est facile d'établir en effet que les analyses de Deville et Wöhler et de M. Hampe ont porté sur des matières différentes.

Les cristaux de Deville et Wöhler étaient insolubles dans l'acide nitrique, ou du moins cet acide ne paraissait les attaquer que par un contact prolongé. Les cristaux étudiés par M. Hampe sont solubles entièrement dans l'acide nitrique chaud.

Cet acide dissout également et très rapidement les octaèdres quadratiques, qui au contact de l'acide prennent rapidement une couleur jaune claire, se dilatent, se gonflent et disparaissent enfin avec un dégagement abondant de vapeurs nitreuses. Si l'on attaque par l'acide nitrique, sans les pulvériser, les larges lamelles noires et les cristaux jaunes et transparents, ils se dissolvent sans laisser d'autre résidu qu'une petite quantité de corindon, qui subsiste, malgré un triage soigneux, interposé entre les groupements cristallins. Mais, en attaquant par l'acide nitrique les produits cristallisés obtenus à la plus haute température possible, on obtient toujours un résidu noir, cristallisé, doué d'un très grand éclat métallique et d'une dureté excessive.

La densité de ces cristaux est 2,542 à 17°; l'acide nitrique bouillant ne les attaque que très lentement : le chlore les attaque au rouge, à la température de ramollissement d'un bon verre de Bohême, et laisse un résidu de charbon très divisé, ayant exactement la forme des cristaux, mais d'un noir velouté très éclatant, et il ne se forme qu'une très petite quantité de chlorures d'aluminium et de fer, provenant probablement de ce que les cristaux avaient été incomplètement débarrassés de borure d'aluminium, ou de l'attaque d'une petite quantité de gangue par le chlore au contact du bore ou du charbon. Le charbon brûle au rouge sombre, au moufle, et il ne reste qu'une trace d'alumine blanche ou des parcelles de graphite.

La proportion de carbone combiné s'est élevée pour certains échantillons à 15,4 pour 100. Un carbure $Bo^5C$ correspondrait à la composition :

| | |
|---|---|
| Bore. . . . . . . . . . . | 84,62 |
| Carbone . . . . . . . . . | 15,38 |
| | 100,00 |

Ce carbure a donc la composition de celui que M. Hampe admettait et qui lui servait à représenter assez simplement la composition des cristaux jaunes :

$$3AlBo^6 + 3Bo^5C.$$

Quelques échantillons paraissent contenir plus de carbone; enfin l'analyse citée par Deville et Wöhler et qui n'accuse que la présence de 2,4 pour 100 de carbone, montre que l'on a probablement affaire à plusieurs composés ou mélanges de composés de bore et de carbone. Mais ce que l'on peut affirmer, c'est qu'il existe une ou plusieurs combinaisons de bore et de carbone; la petite quantité de carbone que renfermait le produit étudié par Deville et Wöhler leur permettait de considérer la présence du carbone comme accidentelle et de dire qu'ils avaient préparé du bore cristallisé.

En résumé, parmi les produits de réduction de l'acide borique par l'aluminium, en présence du charbon, nous trouvons des borures d'aluminium et des carbures :

1° Le borure AlBo, en lamelles hexagonales jaunes d'or, non transparentes, à éclat métallique;

2° Le borure $AlBo^6$, en grands cristaux lamellaires noires;

3° Les cristaux quadratiques au bel éclat adamantin renfermant du carbone et de l'aluminium;

5° Un carbure de bore ou probablement plusieurs produits carburés provenant

de la transformation à température élevée, en présence du charbon et de l'acide borique en excès, des produits précédents.

---

# BORURES MÉTALLIQUES

*Borure d'aluminium* AlBo. — Ce composé se présente sous la forme de lamelles hexagonales, à reflet métallique cuivré ; tout d'abord H. Sainte-Claire Deville et Wöhler l'avaient décrit, dans leur travail sur le bore (*Ann. de Chim. et de Phys.* (3) LII), comme la variété graphitoïde de cet élément, mais ils reconnurent ultérieurement sa véritable nature (*Comptes rendus*, LXIV, p. 19).

Ces cristaux prennent naissance, en effet, en même temps que les cristaux désignés sous le nom de bore adamantin, lors de la réduction de l'aluminium par l'acide borique, c'est-à-dire dans les mêmes conditions où Wöhler avait obtenu le silicium graphitoïde.

On obtient ce même composé en faisant passer des vapeurs de chlorure de silicium sur de l'aluminium chauffé au rouge vif dans un tube de porcelaine. Les lamelles cristallisées sont mises à nu lorsqu'on dissout le culot métallique dans l'acide chlorhydrique. En fondant 15 parties d'acide borique anhydre, 10 de spathfluor pur et 2 d'aluminium, on obtient une masse métallique boursouflée dont les cavités sont tapissées de grandes lames cristallines de borure.

Les lames hexagonales du borure AlBo sont complètement opaques. Chauffées au rouge au contact de l'air, elles ne s'oxydent pas ; les acides autres que l'acide nitrique sont sans action comme les solutions alcalines étendues. Mais une solution très concentrée de soude ou de potasse les attaque avec dégagement d'hydrogène. L'acide nitrique les oxyde à la longue.

Indépendamment de ces combinaisons cristallisées, on obtient un aluminium plus ou moins riche en bore, cristallin, cassant et présentant des faces de clivage très nettes lorsqu'on réduit l'acide borique, le chlorure de bore ou un fluoborate alcalin par l'aluminium en excès, et cet alliage forme le culot métallique dans lequel sont implantés les cristaux précédemment étudiés. On prépare également cet alliage lorsqu'on fond du fluoborate de potasse et du sodium, en ajoutant comme fondant un mélange à équivalents égaux de chlorure de potassium et de chlorure de sodium.

*Borure de manganèse.* — MM. Troost et Hautefeuille (*Comptes rendus*, LXXXI, p. 1263, 1875) ont obtenu un borure de manganèse cristallisé en chauffant, dans un creuset de charbon, de l'acide borique avec le carbure de manganèse cristallisé $Mn^{5}C$. Le borure de manganèse est en petits cristaux d'un gris violet dont la formule est MnBo ; il contient 28 pour 100 de bore.

Ce composé se dissout dans les acides en dégageant de l'hydrogène. Le gaz

chlorhydrique ne l'attaque que lentement au rouge sombre. Il ne décompose l'eau qu'à 100°, mais les dissolutions alcalines l'attaquent à une température moins élevée. Le bichlorure de mercure humide le transforme en quelques instants en chlorure de manganèse, acide borique et acide chlorhydrique. Le cyanure de mercure l'attaque également en présence de l'eau.

La dissolution d'un gramme de ce composé dans le chlorure de mercure humide est accompagnée d'un dégagement de chaleur de $1^{cal},70$; tandis que ces éléments pris à l'état libre en dégageraient $4^{cal},18$; la différence $2^{cal},48$ représente la chaleur de combinaison du manganèse et du bore, soit, pour la réaction s'effectuant entre équivalents égaux, $95^{cal},48$.

*Borures de fer.* — Le fer ne réduit pas l'acide borique. MM. Troost et Hautefeuille n'ont pu obtenir de borure de fer qu'en dissolvant du bore cristallisé dans du fer. Un premier produit, renfermant 11 pour 100 de bore, était encore un peu malléable. Un second produit cristallin, cassant, contenait 25 pour 100 de bore. Mais le bore cristallisé renfermant de l'aluminium, les produits ainsi obtenus présentaient probablement une composition complexe.

En fondant dans un creuset de graphite du fer, du poussier de charbon et de l'acide borique, MM. Gaudin et Desmazures ont obtenu une fonte d'une extrême dureté et d'une sonorité exceptionnelle. Ces propriétés particulières sont-elles attribuables à la présence dans le métal d'un borure de fer, c'est ce que l'analyse n'a pas révélé, les expériences n'ayant pas été complétées.

---

# HYDRURE DE BORE

Lorsque, dans la préparation du bore amorphe, on traite par l'eau ou par l'acide chlorhydrique étendu la masse fondue qui résulte de la réduction de l'acide borique par le sodium, il se dégage de l'hydrogène. Cet hydrogène est doué d'une odeur fort désagréable et brûle avec une flamme légèrement verdâtre sur les bords. H. Davy, qui le premier fit cette remarque, supposa que l'hydrogène était mélangé d'une petite quantité d'une combinaison gazeuse de bore et d'hydrogène.

En dissolvant du borure de fer dans de l'acide chlorhydrique, L. Gmelin a constaté également que le gaz odorant, qui se dégageait, devait renfermer un composé gazeux du bore, car mélangé avec du chlore, sur l'eau, il perdait sa transparence par suite d'un dépôt d'acide borique (?).

H. Sainte-Claire Deville et Wöhler ont vainement essayé de préparer un hydrogène boré. Le gaz hydrogène puant qui se dégage d'un borure d'aluminium attaqué par l'acide chlorhydrique, a été, après sa dessiccation, chauffé à son passage par un tube étroit; il s'y est formé un dépôt brun de silicium sans trace de bore et le gaz en brûlant, à l'extrémité effilée du tube, disposait sur la porcelaine un enduit

blanc, non volatil, insoluble dans l'eau et qui ne contenait pas par conséquent d'acide borique.

Gustavson, en chauffant à 150° du chlorure de bore avec de l'amalgame de sodium superficiellement oxydé, a obtenu de l'hydrogène pur et du bore; mais il ne s'est pas formé d'hydrogène boré.

Une réaction analogue à celle qui a permis d'obtenir le siliciure d'hydrogène devait être naturellement tentée : décomposition par l'acide chlorhydrique d'un borure de magnésium.

En réduisant l'acide borique par le magnésium, H. Sainte-Claire Deville et Wöhler obtinrent du bore amorphe, mais ils ne purent constater la formation d'un borure de magnésium. Cependant Jones (*Chem. News*, XXXVIII, p. 262) aurait réussi à obtenir de l'hydrogène renfermant une quantité notable d'hydrogène boré Après avoir vainement cherché à préparer ce composé par l'action de l'acide chlorhydrique sur une matière obtenue en réduisant par le sodium un mélange de chlorure de magnésium et de fluorure double de bore et de potassium, il put obtenir en chauffant fortement du magnésium et de l'acide borique, une masse grise friable, qui, traitée par les acides chlorhydrique et sulfurique, dégageait un gaz inflammable, brûlant avec une belle flamme verte et doué d'une odeur désagréable.

# ACIDE BORIQUE

## HISTORIQUE.

Homberg, en 1702, isola l'acide borique du borate de soude ou borax employé depuis longtemps dans les arts métallurgiques pour le décapage des métaux. Cette substance a été longtemps désignée en pharmacie sous le nom de *sel sédatif de Homberg*, puis sous le nom d'acide *boracique*.

# ACIDE BORIQUE ANHYDRE

$BoO^3$

## PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

L'acide borique cristallisé du commerce est un trihydrate $BoO^3, 3HO$. Il perd peu à peu son eau sous l'action de la chaleur et, au rouge, il devient anhydre et fond en passant par l'état pâteux, comme le verre. A l'état visqueux il peut être étiré en fils très fins et, à ce point de vue, sa ductilité ressemble plus à celle de la silice fondue qu'à celle du verre proprement dit. M. de Luynes a étudié les propriétés physiques de l'acide borique avec autant de soin qu'il avait examiné celles du verre, et a fait sur la trempe de cette substance des remarques intéressantes (V. de Luynes, *Comptes rendus*, LXXXI, p. 80, 1875).

L'acide borique est remarquable en effet par l'énergie et la persistance de sa trempe. Si l'on coule une plaque d'acide borique fondu sur une surface métallique froide, on obtient des plaques vitreuses dont la face inférieure, refroidie brusquement par le métal, est plus dilatée que la couche supérieure ; il en résulte une flexion qui peut être assez grande pour déterminer la rupture de la plaque et sa projection en éclats.

Une plaque d'acide borique trempé à faces parallèles agit sur la lumière polarisée comme le verre trempé. Mais par le recuit l'acide borique conserve sa trempe, ce que ne fait pas le verre. Des fragments d'acide borique trempé, maintenus au rouge pendant 15 heures et soumis à un refroidissement lent de plusieurs jours, agissaient aussi énergiquement qu'avant sur la lumière polarisée, tandis que des blocs de verre de 60 kilogrammes, placés à côté d'eux, se fussent complètement recuits.

L'acide borique coulé sous l'eau détone et se réduit en poussière; mais dans l'huile, on obtient de petites masses à queue courte qui se brisent dans les mêmes conditions que les larmes bataviques.

Lorsqu'on laisse refroidir l'acide borique fondu, la masse se fendille avec projection des fragments et le phénomène est accompagné d'un dégagement de lumière.

L'acide borique fondu en masse s'hydrate lentement au contact de l'eau; mais l'hydratation est rapide s'il est finement pulvérisé. Cette hydratation est accompagnée d'une augmentation de volume et d'une élévation de température qui peut s'élever jusqu'à 100°. L'augmentation de volume que subit l'acide anhydre au contact de l'eau se fait inégalement lorsqu'elle porte sur une matière fondue et trempée; les parties déjà dilatées par la trempe ne subissent pas la même augmentation de volume que les parties qui ne sont pas trempées. C'est ainsi que si l'on place dans l'eau des pastilles d'acide borique trempé, on remarque que l'hydratation se fait par couches en produisant une véritable exfoliation. Les couches extérieures en s'hydratant augmentent de volume beaucoup moins que les couches intérieures; elles se recourbent en s'exfoliant de dedans en dehors, en sens inverse sur les deux faces, et la plaque d'acide borique présente, après l'hydratation, l'aspect de deux calottes tangentes par leurs surfaces convexes.

La densité de l'acide borique anhydre a été déterminée par M. A. Ditte (1) :

| Températures. | Densités. |
|---|---|
| 0° | 1,8766 |
| 12° | 1,8476 |
| 80° | 1,6988 |

On déduit de là, pour son coefficient moyen de dilatation entre 12° et 80° :

$$\Delta = 0{,}0015086.$$

L'acide borique se volatilise lentement au rouge vif. Ebelmen a tiré parti de la propriété que possède l'acide borique fondu de dissoudre un grand nombre d'oxydes métalliques, et de sa volatilisation lente à la température des fours à porcelaine, pour obtenir des combinaisons cristallisées, par exemple le spinelle ($MgO,Al^2O^3$) incolore ou coloré en rose par de l'oxyde de chrome, en bleu par de l'oxyde de cobalt; le cymophane; des aluminates (*Ann. de chim. et de phys.* (3), XII, p. 211).

## PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

L'acide borique n'est attaqué par aucun métalloïde; cependant, aux températures élevées, le charbon et le phosphore paraissent le réduire. Un mélange de

1. Examens de quelques propriétés de l'acide borique (*Ann. de chim. et de phys.* (5), XIII, p. 67).

deux métalloïdes agissant l'un sur l'oxygène, comme le carbone, l'autre sur le bore, l'attaquera au contraire avec énergie. Ainsi, le chlore passant sur un mélange d'acide borique anhydre et de charbon, donnera du chlorure de bore :

$$BoO^3 + 3C + 3Cl = BoCl^3 + 3CO.$$

Le brome se comporte comme le chlore. Le soufre, le sulfure de carbone en vapeur passant sur un mélange d'acide borique anhydre et de charbon porté au rouge vif, donnent du sulfure de bore.

L'azote même, en agissant sur l'acide borique en présence du charbon, forme de l'azoture de bore.

Le potassium et le sodium réduisent l'acide borique (préparation du bore amorphe); l'aluminium le réduit aussi au rouge vif en donnant des borures d'aluminium et de carbone (produits cristallisés désignés sous le nom de bore adamantin).

Les hydracides sont sans action, sauf l'acide fluorhydrique. Cet acide concentré attaque l'acide borique, donne du fluorure de bore volatil et de l'eau. Un mélange de fluorure de calcium et d'acide sulfurique donne aussi du fluorure de bore. Chauffé avec du fluorure de calcium, au rouge vif, l'acide borique est transformé en fluorure de bore. (Voir *Fluorure de bore.*)

La production de fluorure de bore aux dépens d'acide borique et d'un fluorure métallique en vapeurs a été utilisée par H. Deville et Caron pour obtenir des oxydes métalliques cristallisés, le corindon et toutes ses variétés colorées, la zircone, le fer oxydulé, le cymophane, etc. (*Comptes rendus,* XLVI, p. 764.)

## HYDRATES DE L'ACIDE BORIQUE

L'acide borique anhydre, abandonné au contact de l'air humide, se dévitrifie peu à peu, se délite en s'hydratant. Il se transforme beaucoup plus rapidement, au contact de l'eau, en acide trihydraté $BoO^3,3HO$, que l'on désigne quelquefois sous le nom d'*hydrate normal* ou acide *orthoborique*, et qui constitue l'acide cristallisé du commerce.

Inversement cet acide, sous l'action de la chaleur, perd cette eau et donne l'anhydride que nous venons d'étudier. Les analyses suivantes conduisent à la formule adoptée :

| | Berzélius. | Payen. | Merz. |
|---|---|---|---|
| Acide borique | 56 | 56,66 | 55,50 |
| Eau | 44 | 43,34 | 44,50 |
| | 100 | 100,00 | 100,00 |

Pour la formule $BoO^3,3HO$ on aurait en effet (Bo = 11) :

| | | |
|---|---|---|
| $BO^3$ | 35 | 56,45 |
| 3HO | 27 | 43,55 |
| | 62 | 100,00 |

Chauffé vers 100°, l'acide borique trihydraté s'effleurit, perd la moitié de son eau environ; Berzélius avait admis l'existence d'un hydrate $2BoO^3,3HO$.

A une température un peu plus élevée il perd les deux tiers de l'eau ; l'hydrate $BoO^3,HO$ est désigné sous le nom d'acide *métaborique* ou premier anhydride de l'acide borique. (Schaffgotsch, *Pogg. Ann.*, CVII, p. 427. — Merz, *Journ. für prakt. Chem.*, XCIX, p. 179.)

D'après Merz, l'acide borique maintenu pendant 24 ou 25 jours à 140° laisserait un nouvel hydrate $2BoO^3,HO$. C'est à la température de 160°, suivant Ebelmen et Bouquet (*Ann. de Chim. et de Phys.* (3), XVII, p. 63), que l'acide, chauffé dans un courant d'air sec, laisserait un corps vitreux homogène retenant encore la sixième partie de l'eau contenue dans l'acide cristallisé, de formule $2BoO^3,HO$ et correspondant par sa composition au borax anhydre $2BoO^3,NaO$.

L'existence d'un dernier hydrate $HO,8BoO^3$ a été admise par Merz. Il prendrait naissance quand on maintient l'acide cristallisé à 270°.

Atterberg (*Bull. de la Soc. chim.*, XXII, p. 350) a contredit quelques-unes des assertions de Merz. C'est à 80° que l'acide trihydraté se transformerait en acide métaborique, le seul hydrate défini dont ce chimiste admette l'existence. En le chauffant en effet à des températures plus élevées, suivant la durée de la dessiccation, on obtiendrait des acides à des degrés variables d'hydratation.

---

# ACIDE BORIQUE HYDRATÉ

$BoO^3, 3HO$

### PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

L'acide borique cristallisé du commerce se présente sous la forme de petites paillettes blanches, onctueuses au toucher. On ne peut obtenir aisément de cristaux mesurables par cristallisation dans l'eau pure. Pour certaines de ses applications, on recherche un acide en grandes paillettes nacrées très légères, que l'on obtient dans l'industrie en faisant cristalliser l'acide dans de l'eau chargée de blanc d'œuf.

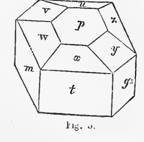


Fig. 5.

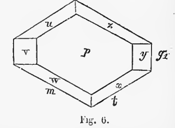


Fig. 6.

D'après Miller (*Pogg. Ann.*, XXIII, p. 558), les cristaux d'acide borique appartiendraient au système triclinique : les figures (5-6) représentent un prisme hexa-

gonal d'acide borique avec ses modifications basiques. Miller a mesuré les angles suivants :

| | |
|---|---|
| *mt* | 118°30′ |
| *pt* | 80°30′ |
| *mc* | 84°53′ |
| *mp* | 95°3′ |
| *pg* | 75°30′ |
| *px* | 129° |
| *pw* | 137° |
| *pz* | 132° |
| *pu* | 139° |

D'après Kenngott (*Wien. Acad. Berichte*, XII, p. 26), les cristaux dériveraient d'un prisme rhomboïdal oblique de 118° 4′.

M. A. Ditte a obtenu accidentellement, par évaporation lente, dans une eau acidulée par l'acide acétique et contenant du nitrate d'argent, des prismes hexagonaux réguliers, transparents, volumineux et ne présentant aucune modification. Un clivage facile, perpendiculairement à l'axe, donnait des lamelles hexagonales. Ces cristaux, lavés à l'eau, étaient de l'acide borique parfaitement pur.

Les densités de l'acide borique trihydraté prises à diverses températures par M. A. Ditte (*loc. cit.*) sont :

| Températures. | Densités. |
|---|---|
| 0° | 1,5463 |
| 12° | 1,5172 |
| 14° | 1,5128 |
| 60° | 1,4165 |
| 80° | 1,3828 |

On déduit de là pour le coefficient moyen de dilatation :

| | |
|---|---|
| entre 16° et 60° | 0,0015429 |
| 12° et 80° | 0,0014785 |

L'acide borique est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid. Pour la solubilité dans un litre d'eau, M. A. Ditte a trouvé :

| Températures. | Acide anhydre. | Acide trihydraté. |
|---|---|---|
| 0° | 11gr,00 | 19gr,47 |
| 12° | 16, 50 | 29, 20 |
| 20° | 22, 49 | 39, 92 |
| 40° | 39, 50 | 69, 91 |
| 62° | 64, 50 | 114, 16 |
| 80° | 95, 00 | 168, 15 |
| 102° | 164, 50 | 291, 16 |

La courbe de solubilité, convexe vers l'axe des températures, peut être représentée par la formule :

$$Y = 19,4 + 0,063636t + 0,016608t^2 - 0,00001604t^3$$

L'acide borique est plus soluble dans les acides étendus que dans l'eau pure. Il est en général d'autant moins soluble dans les solutions salines qu'elles sont plus concentrées : c'est ce qui se produit en particulier pour les solutions de chlorure de calcium.

La densité de la solution saturée à 8° est 1,014 (Anthon); pour la solution saturée à 15°, Stolba (*Journ. für prakt. Chem.*, XC, p. 457) a trouvé 1,0248.

L'acide borique est soluble dans l'alcool et la solution brûle avec une flamme verte, mais cette coloration de la flamme ne se produit que si l'acide est libre; elle ne se manifeste pas en présence des acides tartrique et phosphorique.

La solution aqueuse d'acide borique soumise à l'ébullition ou simplement évaporée, perd de l'acide qui, bien que n'étant pas volatil à si basse température, est entraîné par la vapeur.

## DONNÉES THERMIQUES.

La chaleur dégagée par l'union du bore amorphe avec l'oxygène ne peut être déterminée directement. MM. Troost et Hautefeuille ont calculé la chaleur de formation de l'acide borique en transformant le bore en chlorure au sein du calorimètre et décomposant par l'eau le chlorure de bore (*Comptes rendus*, LXX, p. 185, 1870).

Le bore, préparé avec le plus grand soin, *à basse température*, était brûlé par le chlore, dans un des moufles d'un calorimètre de Favre et Silbermann, sans qu'il fût nécessaire de déterminer la réaction par une élévation préalable de température. Les vapeurs de chlorure de bore étaient absorbées par un grand excès d'eau placé dans un second moufle et la chaleur mesurée était la somme de la chaleur de formation du chlorure de bore et de la chaleur de décomposition du chlorure de bore par l'eau.

1 équivalent de chlorure de bore, en réagissant sur un excès d'eau (140 fois son poids), dégage 79cal,2. On en conclut :

$$\text{Bo am.} + Cl^3 = BoCl^3 \text{ gaz} \qquad + 104^{cal},0.$$
$$\text{Bo am.} + Cl^3 = BoCl^3 \text{ liq.} \qquad + 108^{cal},5.$$

Connaissant la chaleur dégagée par la dissolution de l'acide borique anhydre dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique, on déduit des nombres précédents :

$$\text{Bo am.} + O^3 = BoO^3 \text{ sol.} \qquad + 156^{cal},3.$$
$$\text{Bo am.} + O^3 + \text{Aq.} = BoO^3 \text{ dissous} \qquad + 159^{cal},9.$$

La dissolution dans l'eau de 1 équivalent d'acide borique trihydraté ($BoO^3,3HO$) est accompagnée, à la température de 15°, d'une absorption de chaleur de — 3cal,19. (1 équivalent d'acide pour 213 d'eau, liqueur à peu près saturée.)

En étendant d'eau à moitié, on observe une nouvelle absorption de chaleur de — 0cal,24.

L'hydratation de l'acide borique anhydre est accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable. Si à de l'acide anhydre et pulvérisé on ajoute le double environ de son poids d'eau, l'acide se gonfle, augmente de volume. Le mélange s'échauffe, la température s'élève à 100° et l'eau en excès se dégage à l'état de vapeur.

Le dégagement de chaleur observé en dissolvant dans l'eau à + 14° 1 éq. d'acide borique anhydre est de + 3$^{cal}$,06. Ce que l'on observe ici, c'est la différence entre la chaleur d'hydratation et la chaleur de dissolution de l'hydrate; la chaleur d'hydratation à + 14° est donc de + 6$^{cal}$,25. (A. Ditte, *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), XIII, p. 67.)

La saturation de l'acide borique dissous par la soude ou l'ammoniaque dissoutes est accompagnée d'un dégagement de chaleur qui varie avec l'état de dilution des liquides. M. Berthelot a obtenu avec la soude : 1$^{er}$ éq... + 11$^{cal}$,56 ; 2$^{e}$ éq.... + 8,26 ; 3$^{e}$ éq.... + 0,17 ; avec l'ammoniaque : 1$^{er}$ éq.... 8,93 ; 2$^{e}$ éq.... + 2,62 ; 3$^{e}$ éq.... + 1,05. Toutes ces dissolutions sont faites à 1 équivalent pour 2 litres d'eau.

## PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

La solution aqueuse d'acide borique communique à la teinture bleue de tournesol la couleur rouge violacé des acides faibles. Cependant cet acide se comporte comme les acides forts vis-à-vis du tournesol, quand on le fait intervenir en quantité suffisante. (Malaguti, *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), XXXVII, p. 206.)

Une dissolution saturée à chaud d'acide borique pur, abandonnée à elle-même pendant 24 heures, jusqu'à ce que l'excès d'acide se soit déposé, colore la teinture de tournesol en rouge vineux ; mais si on chauffe assez pour que le dépôt cristallin se redissolve, le liquide virera au rouge pelure d'oignon. Dès qu'elle aura abandonné de nouveau l'excès d'acide, la masse redeviendra rouge vineux. En opérant dans des tubes en verre et regardant dans le sens de leur axe, de façon que les rayons lumineux traversent le liquide sous sa plus grande épaisseur, il sera facile de saisir les différentes nuances entre les dissolutions saturées à chaud et les dissolutions saturées à froid.

M. D. Klein (*Bulletin de la Soc. Chim.*, XXIX, p. 195-198) a observé qu'en présence d'une petite quantité de mannite, une solution d'acide borique, diluée au point de ne plus agir sur le papier bleu de tournesol, colore la teinture de tournesol à la façon des acides forts ; cette réaction est d'une extrême sensibilité, elle a lieu avec une solution renfermant 1/20 000 d'acide borique. Il suffit d'ajouter à 1 centimètre cube d'une solution d'acide au 1/2000, ou même au 1/5000, 10 centimètres cubes d'une solution de manuite à 15 pour 100 pour observer ce fait.

Les autres alcools polyatomiques, glycérine, érythrite, lévulose, dextrose, galactose, se comportent comme la mannite. Quand on verse une solution aqueuse de borax dans une solution concentrée d'un de ces alcools polyatomiques, il se développe immédiatement une réaction acide fort énergique, et le tournesol se colore en rouge pelure d'oignon. Si on dilue la liqueur en étendant d'eau, le tournesol est ramené au bleu.

En présence d'un acide énergique, l'acide chlorhydrique par exemple, l'acide borique fait virer au rouge le papier de curcuma. C'est là une réaction très sensible et caractéristique de l'acide borique. Cette réaction a été quelquefois confondue avec celle des alcalis sur le curcuma ; on a rapproché ce fait de la faible acidité de l'acide borique et on a présenté cette propriété comme le rapprochant plutôt des bases.

Il n'en est rien cependant ; cette réaction de l'acide borique n'est, en effet, bien

tranchée qu'en présence des acides énergiques et elle n'est nullement comparable à celle des alcalis. (Schlumberger, *Bull. de la Soc. Chim.*, V, p. 194.)

Ainsi, lorsqu'on fait une tache avec une solution alcaline sur un papier de curcuma, il se forme aussitôt une coloration rouge de sang très foncé qui passe au brun foncé, la matière colorante du curcuma absorbant l'oxygène de l'air. Si l'on traite la tache par l'eau acidulée, la coloration brune s'éclaircit, et si le contact avec l'alcali n'a pas été trop prolongé, le papier reprend à peu de chose près sa teinte jaune primitive ; mais, si le contact a été plus long, on n'obtient plus qu'une teinte olivâtre sale.

Un papier de curcuma, mouillé avec une solution d'acide borique pur, passe rapidement à une teinte orangé vif, sans reflet rougeâtre, et cette coloration persiste sans se modifier, même si on lave la tache avec de l'eau froide.

En présence d'un acide énergique, la réaction est encore plus sensible ; avec une solution chlorhydrique d'acide borique, la couleur rouge est plus accusée; elle devient pourprée en perdant tout reflet jaune, surtout si on fait sécher le papier. Si on lave ensuite le papier et qu'on l'imprègne d'une solution alcaline d'ammoniaque ou de soude, on voit, lorsque l'action de l'acide borique a été complète, se développer une belle couleur bleue très fugace, qui ne tarde pas à passer au gris sale.

La matière colorante du curcuma, la curcumine, contracte avec l'acide borique une combinaison instable d'une belle couleur rose, dont les composés métalliques sont d'un bleu franc.

Il est une matière colorante dont on se sert dans quelques usines ou laboratoires, pour les dosages alcalimétriques, en place du tournesol, nous voulons parler de la Tropéoline 00, de O. Witt, ou Orangé n° 3 de la maison Poirier[1], vis-à-vis de laquelle l'acide borique se comporte d'une façon particulière. Les solutions aqueuses étendues de tropéoline sont jaunes, elles virent au rouge en présence des acides. La solution étendue ou concentrée d'acide borique à chaud ou à froid est sans action sur la liqueur jaune; elle se comporte comme l'acide carbonique. Il en résulte que si, dans une solution alcaline de borax, légèrement teintée en jaune par la tropéoline, on verse de l'acide chlorhydrique, ce dernier déplacera l'acide borique, et ce n'est que lorsque la totalité du borax aura été décomposée et qu'il restera dans la liqueur de l'acide chlorhydrique libre, que la teinte virera au rouge. La solution de borax se comportera donc vis-à-vis de l'acide chlorhydrique comme une solution alcaline, ou la dissolution d'un carbonate alcalin, et le titrage d'une solution de borax pourra se faire, en présence de cette matière colorante, avec une grande précision. (A. Joly.)

L'acide borique déplace la silice de l'acide hydrofluosilicique. Lorsqu'on fait bouillir en effet l'acide borique avec de l'acide hydrofluosilicique, il se dépose de la silice gélatineuse et le liquide contient de l'acide hydrofluoborique :

$$3(Si^2Fl^4,2HFl) + 4BoO^3 = 4(BoFl^3,HFl) + 3Si^2O^4 + 2HFl.$$

Cette réaction se produit même à froid. Si l'on ajoute de l'acide borique à l'acide hydrofluosilicique, on constate qu'il faut moins de potasse pour saturer ce dernier

1. La tropéoline 00 de O. Witt est un phénylamidoazophénylsulfite de potassium; l'orangé n° 3 la diméthylamidoazophénylsulfite du même métal.

que s'il était seul ; le fluoborate de potasse est, en effet, neutre aux réactifs colorés. (Stolba, *Journ. für prak. Chem.*, XCIV, p. 24.)

Lorsqu'on ajoute du carbonate de soude à une dissolution d'acide borique, tout l'acide carbonique est expulsé lorsque pour 2 équivalents d'acide on emploie moins de 2 équiv. de carbonate. Le carbonate de chaux est très lentement attaqué à l'ébullition, par une solution saturée d'acide borique, et il se forme un borate acide $3BoO^3,CaO + Aq.$ (A. Ditte.)

Lorsqu'on fond de l'acide borique avec du carbonate de soude, on observe un dégagement d'acide carbonique qui, au bout de quelques minutes, correspond au déplacement de trois équivalents d'acide carbonique et par conséquent à la formation d'un borate $3NaO,BoO^3$. (Mallard. *Comptes rendus*, LXXV, p. 472.)

*Combinaisons de l'acide borique avec les acides.* — D'après Vogel (*Zeitschr. Chem.*, 1870, p. 125), l'acide borique et l'acide phosphorique anhydre forment une combinaison

$$BoO^3,PhO^5.$$

On évapore à sec dans une capsule de platine une dissolution renfermant équivalents égaux d'acide borique cristallisé et d'acide phosphorique trihydraté. On obtient ainsi une masse blanche d'aspect terreux, infusible au chalumeau, qui a pris naissance d'après la réaction :

$$BoO^3,3HO + PhO^5,3HO = BoO^3,PhO^5 + 6HO.$$

Gustavson avait obtenu cette même combinaison en portant au rouge un mélange des acides borique et phosphorique anhydres.

Cette combinaison n'est pas décomposée par l'eau, mais on peut lui enlever à l'aide de ce dissolvant l'excès d'acide phosphorique qu'on a pu employer lors de la préparation. Les acides concentrés sont sans action, mais les solutions alcalines la dissolvent à l'ébullition.

La réduction de ce composé par le sodium donne du phosphure de sodium, et une poudre noire, peut-être du phosphure de bore.

Lorsqu'on évapore une dissolution d'acide borique dans l'acide sulfurique concentré, il reste une masse visqueuse qui ne présente pas une composition constante. Mais si l'on additionne la solution précédente d'acide sulfurique anhydre, ou si l'on dissout l'acide borique dans l'acide sulfurique fumant, il se forme au bout d'un certain temps des cristaux dont la composition correspond à la formule brute $BoHS^4O^{16}$ et qui peuvent être envisagés comme une combinaison d'acide sulfurique anhydre avec l'acide *métaborique* $BoO^3,HO$, soit $(BoO^3,HO),2S^2O^6$. (Schultz-Sellae, *Deuts. Chem. Gesell.*, 1871, p. 12.)

M. D. Klein a obtenu une combinaison cristallisée de l'acide borique avec l'acide tungstique, qui présente les plus grandes analogies avec les acides silico-tungstiques de M. de Marignac. Cet acide est représenté par la formule

$$9TuO^3,BoO^3,2HO + 18HO,$$

et il donne avec les bases une classe de composés nombreux, les tungstoborates.

D'autres combinaisons de ces deux acides borique et tungstique ont été obtenues

également par M. Klein ; nous ne faisons que citer ici, nous réservant de les étudier en faisant l'histoire de l'acide tungstique.

## PROPRIÉTÉS PHYSIOLOGIQUES

L'acide borique est un antiseptique, et une importante application de l'acide borique et des borates est celle que l'on a faite, dans ces dernières années, à la conservation de la viande, du lait, de la bière et d'autres denrées alimentaires.

C'est M. Dumas qui a, le premier, attiré l'attention (*Académie des Sciences*, 2 août 1872) sur les propriétés antiseptiques de l'acide borique et de ses sels. Le borate de soude retarde dans la fermentation du sucre l'action de la levure, qu'il coagule, et le liquide qui surnage n'est plus susceptible d'intervertir le sucre de canne. La solution de borax neutralise également l'action de la diastase sur l'amygdaline, sur la fécule, l'action de la myrosine et celle de la pepsine sur la fibrine.

Il est bien établi aujourd'hui, malgré les résultats contradictoires obtenus par M. Béchamp (*Comptes rendus*, octobre 1872), que l'acide borique est plus actif que le borax, malgré l'alcalinité de ce dernier, pour retarder ou arrêter les fermentations ou les putréfactions. L'emploi de la matière solide, finement pulvérisée, est également préféré à celui d'une solution. Mais le borate de soude est moins coûteux que l'acide et sa plus grande solubilité en rend l'application plus facile.

M. Jacquez, dans un pli cacheté déposé à l'Institut en 1856, signalait l'action puissante du borax pour la conservation de la viande. Des morceaux de chair placés dans une solution de borax à 5 pour 100, pendant un mois, en étaient retirés parfaitement conservés, malgré qu'on fût en été, au mois d'août.

M. Herzen faisait breveter, en 1874, l'emploi d'une solution borique renfermant du sel marin et du nitre. Cette dissolution était ainsi faite :

| | | |
|---|---|---|
| Eau | 86 | grammes. |
| Borax | 8 | — |
| Acide borique | 2 | — |
| Nitre | 3 | — |
| Sel marin | 1 | — |

Un liquide moins coûteux, mais tout aussi efficace, est le liquide de Bizzari :

| | | |
|---|---|---|
| Eau | 170 | grammes. |
| Borax | 6 | — |
| Acide chlorhydrique | 2 | — |

La liqueur de Herzen présente cet avantage, dû à la présence du nitre et du sel marin, que les chairs conservent leur fraîcheur.

M. Neumann[1] a étudié soigneusement cette action exercée par l'acide borique sur

1. J. Neumann. Experimente Untersuchungen uber die Wirkung der Borsalze. (*Archiv für experimentelle Pathologie*, 20 mai 1881, p. 148.)

la viande et déterminé les doses à employer pour sa conservation. La viande reste inaltérée lorsqu'on la plonge dans une dissolution d'acide à

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1/2 | pour 100 | pendant | 8 | jours. |
| 1 | — | — | 11 | — |
| 2 | — | — | 18 | — |
| 4 | — | — | 21 | — |

Il est préférable, pour la conservation de la viande, de la saupoudrer d'une petite quantité de borax en poudre fine. Le sel se dissout à la surface et forme un enduit protecteur (sel de conserve).

M. le Dr Vallin, dans son excellent *Traité des Désinfectants et de la Désinfection*[1], rapporte des expériences intéressantes faites en 1859 au Val-de-Grâce, sur l'emploi des solutions de borate d'ammoniaque en injections, pour préserver les cadavres de la putréfaction. En août 1859, le Dr Vallin a fait l'autopsie d'un cadavre qui, au mois d'octobre 1858, avait reçu par la carotide une injection de 6 litres de liquide tenant en dissolution 800 grammes de biborate d'ammoniaque. La conservation du cadavre était parfaite, et les lésions anatomiques qui avaient causé la mort purent être facilement reconnues.

Un fait d'ailleurs, cité par M. Schetzler (*Comptes rendus*, LXXXII, p. 513), vient confirmer d'une façon saisissante ce que nous venons de rapporter des propriétés antiseptiques de l'acide borique et des borates. Lorsqu'en 1875 M. A. Robottom de Birmingham explora les gisements de borate de soude de la Californie méridionale qu'il venait de découvrir, il rencontra le cadavre d'un cheval enfoui depuis plus de 4 mois dans la terre imprégnée de borax. Malgré les fortes chaleurs, les chairs avaient l'apparence de celles d'un animal fraîchement tué, le poil était adhérent à la peau, la pupille de l'œil était claire et brillante.

Pour la conservation du lait et de la bière, l'acide borique est appelé également à rendre d'importants services. Il y a plus de dix années que l'acide borique est employé en Suède, sous le nom d'*aseptine*, pour la conservation de la viande et du lait. Le lait additionné d'acide borique ou de borax peut se conserver quinze jours et plus sans présenter d'altération. M. Neumann a observé que, pour assurer la conservation du lait pendant 8 jours environ, il suffisait d'additionner ce liquide d'acide borique dans la proportion de 1 à 2 pour 1000.

D'après les expériences de M. Polli[2], qui a étudié d'une façon toute spéciale leur action sur la bière, l'urine, le lait, le sang de bœuf défibriné et les matières albuminoïdes, l'acide borique et le borax sont plus efficaces comme matières antifermentatives que le sulfite et l'hyposulfite de soude pour la conservation de la bière : 50 centilitres de bière de Vienne, additionnés de 1 gramme d'acide borique ou de 2 grammes de borax, étaient parfaitement limpides au bout de 15 jours, et n'offraient aucune odeur.

Mais s'il paraît bien établi que l'acide borique et les borates jouissent de propriétés antiseptiques d'autant plus précieuses que ces substances sont, par elles-mêmes, dépourvues d'odeur et de saveur, et laissent intactes celles des matières alimen-

1. Paris. G. Masson, 1883.
2. Des propriétés antifermentatives de l'acide borique et de ses applications à la thérapeutique Paris, Delahaye, 1877.

taires auxquelles on les mélange, il est une question que l'on doit immédiatement se poser. L'aeide borique et le borax, que l'on doit dans eertains eas employer à dose assez forte, peuvent-ils être ingérés sans ineonvénient pour la santé ?

A la suite d'un rapport de M. Bouley (mai 1879), le eomité eonsultatif d'hygiène autorisa la eonservation des viandes par un sel de *conserve* formé en grande partie de borax. Il est, en effet, établi tant par un usage fait depuis quelques années en pays étranger, sans danger pour la santé publique, que par de nombreuses expérienees faites sur les animaux, que le borax à la dose de 4 à 8 grammes par jour peut être impunément supporté par un adulte, au moins pendant un eertain temps.

L'aeide borique ingéré se retrouve en grande partie dans les urines, et eelles-ei se maintiennent acides pendant quelques jours, la fermentation ammoniaeale se trouvant ainsi suspendue. On a été eonduit tout naturellement à administrer l'aeide borique par l'estomae dans les eas de eatarrhe vésical, avee fermentation ammoniaeale et intravésieale de l'urine.

On a employé également l'aeide borique au pansement des plaies infeetes; la solution saturée d'acide borique (4 pour 100) n'est ni eaustique, ni irritante; elle peut être employée en injeetion dans les eavités eloses, ou servir à imprégner les ouates ou linges de pansement.

Pour les personnes qui soignent les malades, afin d'éviter autant que possible qu'elles ne transportent les germes infeetieux, l'emploi d'une solution à 4 pour 100 de borax dont elles se laveront les mains, la figure, les cheveux, est reeommandé. Les déjeetions doivent être reeueillies dans eette même solution, qui servira également à laver le linge eontaminé.

Comme antiseptique, l'aeide borique rend done des serviees ineontestables, tant en éeonomie domestique, pour la eonservation des denrées alimentaires, qu'en thérapeutique et en hygiène. Dans ees derniers temps, la eonsommation de ees substanees a pris de ee ehef une grande extension, qui mérite de prendre plus d'importanee eneore.

L'acide borique et ses sels de potasse et de soude exereent sur la végétation une aetion nuisible. Dans des expérienees eomparatives faites par M. Péligot sur des plants de harieots, arrosés de diverses matières salines, il a été faeile de eonstater que rapidement, dans le eas où le liquide d'arrosage renfermait de l'aeide borique, la vie a été supprimée. (*Comptes rendus*, LXXXIII, p. 686.

## BORATES.

Les eombinaisons de l'aeide borique avee les bases peuvent être obtenues par voie sèehe ou par voie humide.

Les borates alealins et quelques borates aeides sont seuls solubles.

Parmi les borates alealins, les plus importants sont les sels de soude et partieulièrement le borax ou biborate de soude. Bien que ees sels doivent être étudiés en détail lorsqu'on fera l'étude des bases avee lesquelles l'aeide borique est eombiné, l'étude que nous ferons des eireonstanees dans lesquelles l'acide borique se reneontre dans la nature et la préparation industrielle de l'aeide borique exigent que nous les passions en revue.

Le biborate de soude est connu sous deux états d'hydratation, le borax prismatique $NaO,2BoO^3 + 10HO$, et le borax octaédrique, signalé par Buron et Payen, $NaO,2BoO^3 + 5HO$.

C'est en cristaux volumineux du système du prisme rhomboïdal oblique que le borax se rencontre le plus communément. Ces cristaux perdent leur transparence dans l'air sec et s'effleurissent légèrement. Desséchés à 110°, ils se transforment en une masse amorphe renfermant encore environ 26,6 pour 100 d'eau, et la composition de la matière correspondrait à l'existence d'un hydrate $NaO,2BoO^3,4HO$ (Schweizer), sans qu'on puisse affirmer cependant qu'on ait affaire à un composé défini. A une température plus élevée, ils perdent encore de l'eau, la matière se délite, augmente de volume et enfin, au rouge, le borax fond en un liquide pâteux qui, par refroidissement, se transforme en une masse vitreuse qui se fendille comme l'acide borique vitreux.

La densité du borax prismatique est 1,74 (Payen), 1,7156 à 17° (Stolba).

La solution saturée de borax, à la température de 17°, a une densité de 1,0208. La solubilité du borax déterminée par Poggiale (*Ann. Chim. et Phys.* (3), VIII, p. 467) est la suivante :

| Température. | Sel anhydre. | Sel hydraté. |
|---|---|---|
| 0° | 1,49 | 2,83 |
| 10 | 2,42 | 4,65 |
| 20 | 4,05 | 7,88 |
| 30 | 6,00 | 11,90 |
| 40 | 8,79 | 17,90 |
| 50 | 12,93 | 27,41 |
| 60 | 18,09 | 40,43 |
| 70 | 24,22 | 57,85 |
| 80 | 31,17 | 76,19 |
| 90 | 40,14 | 116,66 |
| 100 | 55,16 | 201,43 |

C'est le borax prismatique qui se forme le plus généralement lorsqu'on abandonne à cristallisation une solution saturée de borax.

Pour obtenir le borax octaédrique, Payen prescrit de dissoudre à 100° assez de borax pour que la densité soit 1,246 (30°B.) et de laisser refroidir lentement. A 79°, les octaèdres commencent à se déposer, et au-dessous de 56° le borax prismatique commence à se déposer. Il est possible cependant d'obtenir des cristaux octaédriques à la température ordinaire, comme l'a montré M. Gernez (*Comptes rendus*, LXXVIII, p. 68).

Une solution très concentrée de borax (renfermant, par exemple, à 120° plus de 1,5 de sel pour 2 d'eau), conservée à l'abri des poussières de borax, abandonne peu à peu, spontanément, des cristaux de borax qui restent transparents au milieu de la dissolution, assez riche encore en borax pour donner, au contact d'un cristal prismatique, des cristaux prismatiques. Ce dépôt d'octaèdres a lieu à toutes les températures jusqu'à 8°. Si, par évaporation dans le vide, on concentre la dissolution, elle abandonne peu à peu, sous forme octaédrique, tout le sel qu'elle contient.

Les deux formes du borax peuvent donc s'obtenir à basse température, l'une

spontanément, la forme octaédrique; l'autre au contact d'un cristal du sel $NaO,2BoO^3,10HO$. La température de 56° qu'on a donnée comme limite inférieure de production du borax octaédrique, n'est que la limite supérieure à laquelle on peut observer la production du borax prismatique, car le sel perd une partie de son eau à cette température.

Il arrive fréquemment que, dans les usines, les cristaux octaédriques de borax deviennent d'un blanc opaque, et semblent s'effleurir. Cela tient à ce que l'eau mère interposée, et qui est sursaturée pour le sel à 10 équivalents d'eau, cristallise au contact des poussières du borax prismatique.

Le borax octaédrique en fondant se boursoufle moins que le borax prismatique, ce qui le fait préférer à ce dernier dans certaines industries.

Les autres borates de soude ont moins d'importance. Berzélius préparait le borate à 1 équivalent de soude, en fondant 191 parties de borax cristallisé et 53 parties de carbonate de soude sec à la température de fusion de l'argent. La masse se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur. En laissant refroidir lentement la masse fondue, il s'y développe des cristaux qui correspondent à la composition $NaO,BoO^3$ (Wunder). En versant dans une solution alcoolique d'acide borique une solution alcoolique de soude, Stromeyer a obtenu des cristaux de borax et, pour un excès de soude, une liqueur sirupeuse qui donne au bout de quelque temps des cristaux du borate monobasique anhydre.

On connaît 3 hydrates de ce sel :

$$NaO,BoO^3,8HO$$
$$NaO,BoO^3,6HO$$
$$NaO,BoO^3,4HO$$

Le premier s'obtient en évaporant dans le vide sec la dissolution du sel anhydre; il cristallise en prismes courts à 6 pans du système triclinique. Benedikt prépare ce sel en faisant bouillir une dissolution d'équivalents égaux de borax et de soude caustique, et évaporant à consistance sirupeuse.

Ces cristaux, fondus dans leur eau de cristallisation, donnent l'hydrate à 6 équivalents d'eau (Berzélius). Benedikt (*Deut. Chem. Gesell.* VII, p. 700) a obtenu l'hydrate à 4 équivalents d'eau en fondant le sel à 8 équivalents d'eau dans son eau de cristallisation et desséchant dans le vide.

Laurent a obtenu un borate acide $NaO,4BoO^3 + 10HO$ en chauffant une solution aqueuse de 1 équivalent de borax et de 1 équivalent de chlorure d'ammonium. L'ammoniaque se dégage et l'on concentre jusqu'à cristallisation.

Berzélius a obtenu le borate de potasse $KO,BoO^3$ en fondant 1 équivalent d'acide borique et 1 équivalent de carbonate de potasse. Il cristallise par évaporation de la dissolution en cristaux appartenant au système du prisme rhomboïdal oblique.

Le biborate s'obtient en décomposant à la température d'ébullition, la solution d'acide borique par le carbonate de potasse jusqu'à ce que la liqueur devienne alcaline. Il cristallise tout d'abord un sel à 3 équivalents d'acide $KO,3BoO^3,8HO$, puis le biborate $KO,2BoO^3,5HO$.

M. Reissig a obtenu également le borate $KO,3BoO^3,5HO$ en concentrant une solution de 1 équivalent de potasse et 2 équivalents d'acide borique.

Enfin un borate à 5 équivalents d'acide, $KO,5BoO^3,8HO$ a été obtenu par Laurent

en saturant d'acide borique à l'ébullition une solution de potasse. Un sel à 6 équivalents se produirait, d'après Laurent (*Ann. de Chim. et de Phys.* (2), LXVII, p. 215), lorsque la solution alcaline est neutralisée par l'acide borique ($KO,6BoO^3 + 10HO$). D'après Rammelsberg, ce sel serait identique au précédent.

Par double décomposition entre un borate alcalin et des dissolutions métalliques, on obtient des précipités gélatineux ne présentent aucun indice de cristallisation. Ces précipités changent de composition par les lavages, perdent de l'acide borique et deviennent basiques (H. Rose, *Ann. de chim. et de phys.* (3), XLII, p. 109). — Les borates alcalins eux-mêmes se décomposent partiellement lorsqu'on les dissout. C'est ce que montrent nettement les phénomènes thermiques qui accompagnent leur dissolution. (Berthelot, *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), XXIX, p. 506 ; XXX, p. 272.

M. A. Ditte (*Comptes rendus*, XCVI, p. 1663, juin 1883), profitant de l'expérience que lui donnaient, pour l'étude de ces réactions par voie humide, ses études antérieures sur la dissociation des sels au contact de l'eau, a pu néanmoins obtenir un assez grand nombre de borates hydratés bien cristallisés.

Le précipité blanc que donne le borax dans une dissolution de nitrate de chaux, sommairement lavé et desséché, correspond sensiblement à la composition :

$$CaO,2BoO^3 + Aq.$$

A la température ordinaire, ce précipité est décomposé par l'eau qui lui enlève de l'acide borique jusqu'à ce que la liqueur en contienne une proportion déterminée par litre, à 10° par exemple $2^{gr},10$ de borate de chaux $CaO,BoO^3$ et $1^{gr},60$ d'acide borique, et cela tant qu'il reste du biborate ; la décomposition s'arrête quand le précipité est intégralement transformé en borate neutre.

A une solution d'acide borique saturée à 40° environ si l'on ajoute du lait de chaux et que l'on filtre, la liqueur limpide ne dépose rien par refroidissement, mais quand on l'évapore lentement à la température ordinaire, on voit se former le long des parois du vase des cristaux transparents d'un borate : $4BoO^3,CaO,12HO$.

Ce borate a pris naissance en présence d'un excès d'acide borique.

Chauffée vers 70°, la liqueur qui par évaporation donnerait le tétraborate se trouble et le précipité se redissout quand on laisse le liquide se refroidir. Mais si, après avoir porté le liquide à l'ébullition, on le sépare du précipité en n'en laissant qu'une très faible partie, celui-ci se transforme lentement à la température ordinaire et le produit cristallisé renferme $2BoO^3,CaO,3HO$.

Pour faire cristalliser le borate neutre, on abandonne au contact d'un excès d'eau de chaux à 10° le précipité blanc obtenu par double décomposition entre le nitrate de chaux et le borax ; il s'agglomère, diminue de volume et en quelques heures est transformé tout entier en cristaux très brillants et très nets :

$$BoO^3,CaO,7HO.$$

L'eau dissout ces cristaux sans les détruire et donne une liqueur alcaline qui retient environ 2 gr. de sel à la température ordinaire.

Ces mêmes procédés permettent d'obtenir les sels de strontiane, baryte, magné-

sie, cadmium, nickel, cobalt, zinc, cuivre, etc., et ces sels bien cristallisés appartiennent aux trois types :

$$4BoO^3,MO,nHO,$$
$$2BoO^3,MO,nHO,$$
$$BoO^3,MO,nHO.$$

Quelques-uns de ces borates se dissolvent dans l'ammoniaque et donnent des sels doubles cristallisés :

$$2BoO^3,CaO,4AzH^4O.$$
$$(BoO^3,ZnO),4(BoO^3,AzH^4O),5HO.$$

La décomposition par l'eau des borates métalliques est particulièrement remarquable lorsque la base est un sesquioxyde, comme le sesquioxyde de chrome. Lorsqu'on fond, en effet, un mélange de 2 parties d'acide borique et 1 partie de bichromate de potasse, il se dégage de l'oxygène et il se forme un borate de chrome et de potasse. Si l'on fait tomber dans l'eau ce borate, il se désagrège; il se dissout du borate de potasse et il se précipite un oxyde de chrome hydraté, d'une belle couleur, $Cr^2O^3,2HO$. C'est le vert Guignet ou vert émeraude

Nous avons vu que l'acide borique et le borax dissolvent aisément les oxydes métalliques. Ebelmen (*Ann. de chim. et de phys.* (3), XXXIII, pp. 34 et 50), en dissolvant des oxydes métalliques dans l'acide borique fondu, et soumettant ce dernier à une évaporation lente, à la température élevée des fours à porcelaine, a obtenu soit des oxydes cristallisés, soit des borates.

Le plus intéressant de ces borates obtenus par voie sèche est le borate de magnésie $3MgO,BoO^3$, un des rares sels de l'acide borique qui permettent de conclure à la tribasicité de l'acide.

L'acide borique fondu dissout aisément la magnésie en donnant des combinaisons vitreuses. Si l'on soumet cette matière, renfermant un excès d'acide borique, à l'action prolongée d'un four à porcelaine, après l'avoir étendue sur une feuille de platine ou dans une large capsule de ce métal, elle perd peu à peu l'excès d'acide borique et finit par arriver à un état de combinaison stable. Par un refroidissement lent, on obtient le borate de magnésie sous forme de cristaux radiés ayant un aspect nacré et un assez grand éclat. $D = 2,987$ à $+21°$. Il est inattaquable par l'eau et soluble dans les acides. Il contient 63,40 pour 100 de magnésie, ce qui conduit à la formule :

$$3MgO,BoO^3.$$

Plus récemment, Benedikt (*Bull. Soc. chim.*, XXII, p. 356) a obtenu par voie sèche une masse cristalline feuilletée d'un borate de soude :

$$3NaO,BoO^3,$$

Berthier avait fait, antérieurement aux travaux d'Ebelmen, de nombreux essais sur la dissolution des oxydes métalliques et de la silice dans l'acide borique fondu. [(*Traité des essais par voie sèche*, I, p. 466 (1834)]. Il obtenait ainsi des matières fondues présentant le plus souvent une cassure cristalline et parfois des cristaux bien définis dans des cavités de la masse. Mais les pertes d'acide borique qui se produisaient pendant la fusion, ne permettaient pas de déduire la compo-

sition des produits des dosages des matières employées, plusieurs composés pouvaient avoir pris naissance simultanément et Berthier n'a pas fait l'analyse des produits cristallisés pris séparément.

Nous citerons les borates de plomb qui sont tous extrêmement fusibles. Le mélange $PbO\text{-}BoO^3$ fond en un liquide très limpide et forme un verre homogène, transparent et d'un beau jaune de miel.

Un second ($PbO\text{-}3BoO^3$) devient très limpide par la fusion, et forme en se refroidissant un verre transparent très éclatant et d'un beau jaune de soufre.

Avec un excès d'acide borique ($6BoO^3\text{-}PbO$) la fusion est accompagnée d'un boursouflement considérable et le verre transparent et incolore est extrêmement bulleux.

M. Ditte (*Compt. rend.*, LXXVII, p. 783-892) a obtenu par voie sèche un certain nombre de borates cristallisés, par une méthode très élégante et qui l'a conduit à donner un mode de dosage très précis de l'acide borique.

Une solution saturée et bouillante d'acide borique attaque le spath d'Islande en formant de petites aiguilles de borate de chaux et les fragments de spath aussi bien que les parois du vase se recouvrent au bout de quelque temps d'une couche blanche et cristalline d'un borate de chaux,

$$3BoO^3,CaO,4HO.$$

Ce sel, introduit dans un mélange d'équivalent égaux de chlorures de potassium et de sodium chauffé dans un creuset de platine, de façon que le fond soit à une température plus élevée que la surface, se transforme en petites aiguilles cristallines du borate $BoO^3,CaO$ qui vient former un anneau sur les parois du creuset, à la surface du liquide. Ce même borate prend naissance quand on traite par les chlorures alcalins fondus le borate de chaux précipité, provenant de l'action du borax sur l'azotate de chaux. La formation de l'anneau est plus facile lorsqu'on ajoute au mélange fondu une petite quantité de chlorure de calcium pur. Si l'on ajoutait aux chlorures alcalins un excès de chlorure de calcium, de façon que ce dernier constituât le quart du mélange, c'est le sel $2BoO^3,3CaO$ que l'on obtiendrait. En ajoutant au borate pris comme point de départ de l'acide borique, on prépare soit le sel $3BoO^3,2CaO$, soit le biborate $2BoO^3,CaO$.

On obtiendrait des sels correspondants avec le strontiane et la baryte, en opérant exactement comme avec la chaux.

Lorsqu'on chauffe au blanc, dans un creuset de charbon, de la magnésie avec un grand excès d'acide borique, on trouve après refroidissement des masses blanches, opaques et dures, isolées au milieu de l'acide borique fondu. Cette masse cristallisée, à structure rayonnée, a comme composition $3MgO,4BoO^3$. Soumis à l'action des chlorures alcalins fondus, ce sel se transforme en borate $3MgO,2BoO^3$ ou en borate neutre $MgO,BoO^3$.

Le borate de magnésie $3MgO,4BoO^3$, traité par le mélange des chlorures alcalins en présence d'un excès de chlorure de calcium, donne un sel double ($3CaO,2BoO^3$)($3MgO,2BoO^3$) ou avec de la strontiane le sel ($3SrO,2BoO^3$)($3MgO,2BoO^3$).

En résumé, M. Ditte a obtenu par cette méthode un certain nombre de borates anhydres et cristallisés par voie sèche :

| | | | |
|---|---|---|---|
| $CaO,2BoO^3$ | $SrO,2BoO^3$ | $BaO,2BoO^3$ | » |
| $2CaO,3BoO^3$ | $2SrO,3BoO^3$ | $2BaO,3BoO^3$ | » |
| » | » | » | $3MgO,4BoO^3$ |
| $CaO, BoO^3$ | $SrO, BoO^3$ | » | $MgO, BoO^3$ |
| $3CaO,2BoO^3$ | $3SrO,2BoO^3$ | » | $3MgO,2BoO^3$ |

La boracite, chloroborate de magnésie anhydre de formule $2(3MgO,4BoO^3),MgCl$, a été reproduite par M. Heintz [*Pogg. Ann.*, CX, p. 613 (1860)]. Il fondait un mélange de :

10 parties d'acide borique,
100 parties de chlorure de sodium,
100 parties de chlorure de magnésium,
5 parties d'un borate de magnésie.

Ce dernier sel était obtenu en ajoutant de l'acide borique jusqu'à réaction acide à une dissolution bouillante de borate de magnésie.

En reprenant la masse fondue et refroidie par l'acide chlorhydrique froid, il restait un sable cristallin formé de petits octaèdres et possédant la composition de la boracite naturelle.

Lorsqu'on cherche à grouper sous des formules typiques les borates obtenus par voie humide et qui le plus souvent renferment de l'eau, on éprouve quelques difficultés. Chauffés, ces borates perdent en effet leur eau à des températures variables, et si, comme on l'admet généralement, l'eau qui subsiste au-dessus de 100°, est considérée comme de l'eau basique, rien ne prouve qu'elle joue réellement ce rôle, et les classifications restent de ce chef purement artificielles. Ces réserves faites et en ne mentionnant que les sels cristallisés, les borates pourront être groupés de la façon suivante :

Type : $BoO^3,3MO$.

| | | |
|---|---|---|
| $BoO^3,3MgO$ . . . . . . . . | *voie sèche* | Ebelmen. |
| $BoO^3,3NaO$ . . . . . . . . | — | Benedikt. |
| $BoO^3,BaO,2HO$ . . . . . . | *voie humide.* | Atterberg. |

Type : $2BoO^3,3MO$.

| | | |
|---|---|---|
| $2BoO^3,3MgO$ . . . . . . . | *voie sèche* | Ditte. |
| $2BoO^3,3CaO$ . . . . . . . | — | — |
| $2BoO^3,3SrO$ . . . . . . . | — | — |

Type : $BoO^3,MO$.

| | | |
|---|---|---|
| $BoO^3,CaO$ . . . . . . . . | *voie sèche* | Ditte. |
| $BoO^3,MgO$ . . . . . . . . | — | — |
| $BoO^3,SrO$ . . . . . . . . | — | — |
| $BoO^3,KO + 3HO$ . . . . . | *voie humide.* | Atterberg. |
| $BoO^3,NaO + 8HO$ . . . . | — | Benedikt. |
| $BoO^3,BaO + 4HO$ . . . . | — | Atterberg. |
| $BoO^3,CaO + 7HO$ . . . . | — | Ditte. |

Type : $4BoO^3,3MO$.

| | | |
|---|---|---|
| $4BoO^3,3MgO$ . . . . . . . | *voie sèche.* | Ditte. |

Type : $3BoO^3,2MO$.

| | | |
|---|---|---|
| $3BoO^3,2CaO$ . . . . . . . | *voie sèche.* | Ditte. |
| $3BoO^3,2SrO$ . . . . . . . | — | — |
| $3BoO^3,2BaO$ . . . . . . . | — | — |

Type : $2BoO^3,MO$.

| | | |
|---|---|---|
| $2BoO^3,CaO$ . . . . . . . | *voie sèche.* | Ditte. |
| $2BoO^3,SrO$ . . . . . . . . | — | — |
| $2BoO^3,CaO + 3HO$ . . . | *voie humide.* | — |
| $2BoO^3,CaO + 8HO$ . . . | — | Thiercelin. |
| $2BoO^3,KO + 6HO$ . . . | — | Atterberg-Laurent. |
| $2BoO^3,NaO + 10HO$ . . . | — | — |
| $2BoO^3,NaO + 5HO$ . . . | — | — |
| $2BoO^3,RbO + 6HO$ . . . | — | Reissig. |

Type : $3BoO^3,MO + Aq$.

| | | |
|---|---|---|
| $3BoO^3,CaO + 4HO$ . . . | *voie humide.* | Ditte. |
| $3BoO^3,KO + 5HO$ . . . | — | Reissig. |
| $3BoO^3,KO + 8HO$ . . . | — | Laurent |
| $3BoO^3,LiO + 6HO$ . . . | — | Filsinger. |

Type : $4BoO^3,MO + Aq$.

| | | |
|---|---|---|
| $4BoO^3,CaO + 12HO$. . . | *voie humide.* | Ditte. |

Type : $5BoO^3,MO + Aq$.

| | | |
|---|---|---|
| $5BoO^3,KO + 8HO$ . . . . | *voie humide.* | Atterberg-Laurent. |
| $5BoO^3,AzH^4O + 8HO$ . . | — | — |
| $5BoO^3,NaO + 10HO$. . . | — | — |

Type : $6BoO^3,MO + Aq(?)$

| | | |
|---|---|---|
| $6BoO^3,KO + 10HO$. . . | *voie humide* | Laurent[1] |

## COMBINAISONS ORGANIQUES.

Nous avons dit que l'acide borique était soluble dans l'alcool et que ce liquide brûlait avec une flamme verte. L'acide borique et l'alcool réagissent en effet pour

1. Suivant Rammelsberg, ce sel serait identique au sel $5BoO^3,KO + 8HO$ obtenu également par Laurent.

donner un éther borique étudié par Ebelmen et Bouquet. (*Ann. Chim. et Phys.* (3), XVI, p. 129; — XVII, p. 54.)

La volatilisation de l'acide borique que l'on observe lorsque l'on évapore une solu tion alcoolique de cet acide est beaucoup plus considérable que celle que l'on observe quand on chauffe la solution aqueuse. Ebelmmen a observé en effet que lorsqu'on distillait de l'alcool absolu sur l'acide borique anhydre, il passait dans le récipient à 110° un liquide brûlant avec une flamme verte et qu'il restait dans la cornue un magma semi-fluide qui, repris par l'éther, a fourni, par l'évaporation du dissolvant, un liquide visqueux de couleur un peu ambrée. Ce liquide a une composition très voisine de $C^4H^5(BoO^3,HO)$, mais en accusant à l'analyse la présence d'un excès d'acide borique. Ce serait l'éther neutre de l'acide métaborique.

L'éther borique neutre a été obtenu par Ebelmen et Bouquet en faisant absorber, jusqu'à refus, du chlorure de bore par de l'alcool absolu. Ce liquide s'échauffe et, au bout d'un certain temps, se partage en deux couches. La couche liquide supérieure est incolore, elle renferme l'éther borique, la couche inférieure est de l'alcool chargé d'acide chlorhydrique. On décante et on rectifie par distillation. La réaction se formule simplement

$$BoCl^3 + 3C^4H^4(H^2O^2) = (C^4H^4)^3(BoO^3,3HO) + 3HCl.$$

On obtient également l'éther borique en distillant 2 parties de borax déshydraté avec 3 parties d'éthylsulfate de potasse.

L'éther borique est un liquide incolore qui bout à 119°. Sa densité à 0° est 0,8849. Sa densité de vapeur est 5,14, correspondant à 4 volumes. L'eau le décompose : $(C^4H^4)^3(BoO^3,3HO) + 3(H^2O^2) = BoO^3,3HO + 3C^4H^4(H^2O^2)$.

Les éthers boriques des alcools méthylique et amylique ont été obtenus de la même façon. Le premier bout à 72°. Sa densité est 0,9951 à 0° et sa densité de vapeur 3,66 (4 vol.). Le second bout à 270°-275°. D=0,870 et la densité de vapeur prise à 315° est 10,55. La densité calculée pour 4 volumes serait 9,45.

M. Cahours a obtenu l'éther propylique normal de l'acide borique et Councler un éther isobutylique.

Les éthers boriques des alcools cétylique, phénique et de la glycérine ont été étudiés par MM. H. Schiff et Bechi. (*C. R.*, LXII, p. 397 ; — LXI, p. 697.)

Nous avons signalé les réactions singulières qui se produisaient lorsqu'on met en présence l'acide borique et les alcools polyatomiques. M. Klein (*Bull. de la Soc. chim.*, XXIX, p. 357) a observé la formation d'une combinaison à équivalents égaux de borax et de mannite décrite par M. Bouchardat. On obtient d'ailleurs une combinaison définie d'acide borique et de mannite en chauffant 15 grammes d'acide borique hydraté et 20 grammes de mannite vers 150°, pendant plusieurs heures. En reprenant par le carbonate de baryte et de l'eau on obtient un composé cristallisé, un biboromannitate de baryte $C^{12}H^{12}O^{10},BaO,2BoO^3$. M. Klein a obtenu, en déplaçant le baryte par l'acide sulfurique, un corps cristallisé qui est probablement la combinaison de l'acide borique et de la mannite.

Le chlorure de bore réagit sur le glycol pour donner un éther monoborique $(C^4H^2)^3(H^2O^2)^3(Bo^3 3HO)$, solide, fondant à 161°,7. (Councler, *Deut. Chem. Gesell.*, XI, p. 1106.)

Le chlorure de bore agissant sur le zinc-éthyle donne le *Bore-Éthyle* $(C^4H^5)^3Bo$ ou *Triéthylborine*. C'est un liquide incolore, bouillant à 95° ; avec l'ammoniaque il donne le composé $(C^4H^5)^3Bo.AzH^3$. Cette triéthylborine s'oxyde à l'air et donne un oxyde $(C^4H^5)^3BoO^4$ bouillant à 125° et qui se décompose au contact de l'eau en donnant de l'alcool et un corps cristallisé $(C^4H^5)H^2BoO^4$.

Frankland a obtenu également un Bore-Méthyle $(C^2H^3)^3Bo$, gaz incolore qui se condense à 10° et sous une pression de 3 atmosphères.

## PRÉPARATION.

L'acide borique que l'on trouve dans la nature ou que l'on recueille dans les lagoni de la Toscane, et qui constitue la majeure partie de l'acide utilisé dans l'industrie, est toujours impur. Dans les arts, on le transforme en borax qu'on purifie par cristallisation, et c'est de ce borax qu'on retire l'acide borique qu'il est alors facile de débarrasser des dernières impuretés.

On déplace l'acide borique d'une dissolution chaude et concentrée de borax par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique. On dissout le borax dans 4 fois son poids d'eau bouillante, on filtre et on y ajoute un poids d'acide sulfurique égal au quart du sel employé. Il est bon d'étendre l'acide sulfurique d'une petite quantité d'eau, de façon à éviter les projections, au moment où l'on verse l'acide dans la dissolution bouillante. L'acide borique reste dissous dans la liqueur chaude, mais s'en sépare par le refroidissement en petites paillettes nacrées. On jette sur un filtre, on laisse s'écouler l'eau mère et on lave les cristaux à l'eau froide, autant que possible avec de l'eau glacée qui en dissout fort peu. On exprime entre des doubles de papier et on sèche.

L'emploi de l'acide chlorhydrique est préférable. Dans 10 parties d'eau bouillante on dissout 4 parties de borax et on ajoute à la liqueur filtrée 2 parties 1/2 d'acide chlorhydrique concentré. L'acide borique cristallise par le refroidissement, on le sépare de l'eau mère, on lave avec de l'eau glacée et on le redissout de nouveau dans trois fois son poids d'eau bouillante. Il cristallise par refroidissement.

Malgré cette seconde cristallisation, que l'on doit faire subir également à l'acide obtenu à l'aide de l'acide sulfurique, l'acide borique retient toujours une petite quantité d'acide. Pour chasser l'acide chlorhydrique, on maintient l'acide à 100° pendant quelque temps, de façon qu'il perde une partie de son eau de cristallisation, puis on le chauffe dans un vase de platine, sans qu'il soit nécessaire de le faire fondre. Si l'acide borique avait été obtenu à l'aide de l'acide sulfurique, il serait indispensable de le chauffer jusqu'à ce qu'il entrât en fusion. On redissout de nouveau dans l'eau bouillante l'acide ainsi purifié et, par refroidissement, il se dépose à l'état cristallisé.

## SPECTRE.

L'acide borique introduit dans la flamme du gaz colore cette flamme en vert. Au spectroscope on observe un spectre de bandes (spectre primaire) dont les plus caractéristiques sont, d'après Lecocq de Bois-Baudran :

| | λ | |
|---|---|---|
| α | 548 | Milieu d'une grosse raie nébuleuse forte. |
| β | 519,2 | Milieu apparent d'une large bande, moins forte que α. |
| γ | 494,1 | Milieu apparent d'une large bande, moins forte que β. |

Les vapeurs de chlorure de bore ou de fluorure de bore, introduites dans la flamme de l'hydrogène, la colorent en vert. Mais cette coloration verte ne se produit que dans la zone oxydante de la flamme, et le spectre observé est celui de l'acide borique.

L'étincelle disruptive éclatant dans les vapeurs de chlorure ou de fluorure de bore ne donne pas de spectre net. Le spectre du chlore domine dans le premier cas, dans le second cas on voit apparaître le spectre du silicium résultant de l'attaque du verre par le fluorure de bore. (Salet, *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), XXVIII, p. 59.)

## RECHERCHE DU BORE. DOSAGE.

L'acide borique dissous peut être décelé par la coloration brune qu'il communique au papier de curcuma. Mais ce réactif ne permet pas de déceler nettement la présence de faibles quantités d'acide borique.

La réaction la plus sensible est la coloration verte que donne l'acide borique soit à la flamme de l'alcool, soit à la flamme du gaz ou de l'hydrogène et l'examen spectroscopique.

Mais la coloration verte n'apparaît que si l'acide est libre. Avant de mélanger à l'alcool la substance dans laquelle on soupçonne la présence de l'acide borique, on mouille cette dernière avec de l'acide sulfurique, on mélange bien avec une spatule de platine, on ajoute de l'alcool et on enflamme le liquide qui brûlera avec une flamme verte sur les bords; on peut encore, à l'aide d'un fil de platine, introduire une petite quantité du mélange dans la flamme oxydante d'un bec Bunsen.

Cette méthode présente cet inconvénient que d'autres substances que l'acide borique colorent les flammes en vert ; tels sont le thallium, l'acide tellureux, les sels de baryte, l'acide molybdique, l'acide phosphorique et enfin l'oxyde de cuivre, dont la diffusion dans les eaux de la mer, des sources minérales, et les terrains sédimentaires a été mise en relief par les travaux de M. Dieulafait.

La méthode spectrale lèvera tous les doutes: elle est en outre d'une extr sensibilité.

Nous avons vu (page 41) que l'acide borique était caractérisé, dans le spectre, par trois belles bandes vertes équidistantes. Pour se rendre compte de la sensibilité de cette méthode, M. Dieulafait, dans ses recherches sur la diffusion de l'acide borique dans la nature, fit les essais suivants.

Il trempait dans une dissolution aqueuse de chlorure de magnésium l'extrémité d'un fil de platine, qu'il introduisait ensuite dans la flamme d'un brûleur; en répétant cette double opération un nombre de fois suffisant, il restait au bout du fil de platine, un champignon spongieux de magnésie, de 4 millimètres de diamètre environ. A l'aide d'une pipette, il déposait sur la magnésie une goutte d'un liquide contenant un poids déterminé d'acide borique. En répétant cette

opération avec des liquides de richesses différentes, M. Dieulafait reconnut que la méthode spectrale était sensible *théoriquement* pour des solutions contenant 25 dix-millionièmes d'acide borique, par goutte.

Au lieu d'introduire directement dans la flamme la matière saline, Kœmmerer (*Zeitschrift für analytische Chemie*, XII, p. 375; *Bull. Soc. Chim.*, XXI, p. 497) trouve préférable de transformer le bore en fluorure et d'expérimenter sur ce dernier.

On introduit la substance à étudier dans un tube à essai avec du fluorure de calcium en poudre et de l'acide sulfurique concentré; on ajoute un fragment de marbre pour avoir un dégagement régulier de gaz. Par un petit tube, terminé par un ajutage en platine, on fait arriver le fluorure de bore dans la flamme non éclairante d'un bec Bunsen.

Le dosage de l'acide borique et d'une façon générale le dosage du bore présentent des difficultés parfois insurmontables.

Nous avons vu que l'évaporation d'une dissolution aqueuse ou alcoolique d'acide borique entraînait toujours une perte d'acide. S'il s'agissait par conséquent de déterminer le poids d'acide borique dissous dans l'eau, il faudrait ajouter au liquide une base fixe. Fresenius avait proposé d'ajouter, dans une capsule de platine tarée, à une quantité connue de la dissolution, un poids déterminé d'oxyde de plomb. On évapore à sec; puis on porte le résidu au rouge sombre; la différence entre le poids de résidu et celui de l'oxyde de plomb employé représente le poids d'acide borique contenu dans la dissolution. C'est la méthode générale que l'on emploie pour le dosage d'un acide lorsqu'il se trouve libre dans une dissolution.

Cependant, d'après H. Rose, cette méthode serait défectueuse. La meilleure méthode, d'après cet analyste, serait d'introduire dans la dissolution une quantité pesée de carbonate de soude sec, employé en excès, d'évaporer à siccité et de calciner la masse desséchée; par un dosage d'acide carbonique on détermine la quantité de carbonate non décomposé, d'où l'on conclura le poids de l'acide. Mais cette méthode est très compliquée, et d'une application difficile. Le fort boursouflement de la masse par la calcination rend ces expériences très difficiles. Cette méthode ne peut être d'ailleurs employée que dans des cas très rares, seulement lorsque la dissolution ne contient que de l'acide borique.

Stolba (*Journ. für prakt. Chem.*, XC, p. 457) a montré qu'en additionnant de borax la solution d'acide borique (4 p. de borax pour 1 p. d'acide) on évitait la perte par évaporation. On évapore à sec, et on chauffe progressivement le résidu jusqu'à fusion complète.

C'est le plus souvent par différence que l'on dose l'acide borique dans les borates.

On transforme l'acide borique en fluorure volatil. A cet effet, on ajoute de l'acide fluorhydrique pur, ou tout au moins ne renfermant aucun élément fixe, à la combinaison réduite en poudre; on maintient en digestion pendant quelque temps dans une capsule de platine, puis on ajoute de l'acide sulfurique concentré et l'on chauffe graduellement de façon à éliminer complètement l'acide sulfurique. Les bases restent à l'état de sulfates.

On peut encore doser par différence l'acide borique en le transformant en éther borique volatil. On traite un poids déterminé de la combinaison par l'acide sulfurique, dans une capsule de platine, et l'on chauffe jusqu'à ce que l'attaque soit com-

plète, On ajoute un grand excès d'alcool concentré, on agite avec une spatule de platine et on chauffe à l'ébullition, on évapore; on chauffe enfin jusqu'à ce que tout l'acide en excès soit vaporisé, et on calcine au rouge les sulfates. Cette méthode est moins bonne que la précédente.

Berzélius a proposé le premier, pour doser l'acide borique dans une dissolution, de le précipiter à l'état d'hydrofluoborate de potasse. Ce sel est en effet très peu soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Berzélius conseillait de traiter par l'acide fluorhydrique le borate à analyser, de laisser digérer et de chasser l'excès d'acide par la chaleur. Le borate se trouve ainsi transformé en hydrofluoborate et fluorure. On reprend par l'eau accidulée par l'acide chlorhydrique qui laisse le fluorure s'il est insoluble, et à la dissolution on ajoute un excès d'une dissolution d'acétate de potasse. L'hydrofluoborate de potasse se précipite à l'état gélatineux, on le lave à l'alcool pour dissoudre les acétates, on filtre, on dessèche à 100° et on pèse sur un filtre taré. Les fluorures insolubles sont transformés en sulfates et les bases dosées. On détermine également les bases dissoutes dans les solutions alcooliques.

Cette méthode fort compliquée donne des résultats défectueux (H. Rose). Stromeyer a modifié cette méthode de façon à permettre un dosage exact de l'acide borique libre dans une dissolution ou combiné aux alcalins. (*Ann. der Chem. und Pharm.*, XXIV, p. 82 (1856). — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), XLIX, p. 375). A la dissolution on ajoute une solution de potasse (1 partie 1/2 de potasse pour 1 d'acide), puis un excès d'acide fluorhydrique et on évapore à sec. Il faut ajouter assez d'acide fluorhydrique pour que, pendant l'évaporation, les vapeurs qui se dégagent rougissent le tournesol. Le précipité gélatineux de fluoborate $KFl,BoFl^3$ qui se forme d'abord, se dissout à chaud et se dépose par évaporation en petits cristaux durs. La masse saline desséchée est mise en digestion, à la température ordinaire, avec une solution d'acétate de potasse à 20 pour 100. Cette dissolution dissout les fluorures, chlorures, nitrates, phosphates potassiques et même un peu de sulfate de potasse. Le fluoborate y est complètement insoluble. Les sels de soude s'y dissolvent également, quoique moins facilement.

Après quelques heures de digestion, on rassemble ce dépôt sur un filtre pesé, on lave avec une dissolution d'acétate de potasse et finalement avec de l'alcool à 84 pour 100. On dessèche à 100° et on pèse.

On peut toujours ramener le dosage de l'acide borique combiné à un oxyde métallique au dosage de l'acide borique combiné à un alcali. Il suffit de fondre le borax avec du carbonate de potasse ou de soude. En reprenant par l'eau, tout l'acide se dissout à l'état de borate alcalin, et la base ou le carbonate de cette base reste comme résidu. L'analyse des borates de baryte et de magnésie peut se faire par cette méthode.

Mais il n'est pas toujours nécessaire d'effectuer cette décomposition préalable, à condition toutefois de se résigner à ne doser l'acide borique que par différence.

On dissout le borate dans l'acide chlorhydrique, et si le métal est précipitable par l'hydrogène sulfuré, on s'en débarrassera à l'état de sulfure.

La magnésie peut être séparée de l'acide borique, en la précipitant dans la solution chlorhydrique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, après sursaturation par l'ammoniaque.

On sépare l'acide borique de la chaux et de la strontiane en traitant par l'acide sulfurique et reprenant par l'alcool, qui laissera les sulfates insolubles.

Les borates d'alumine peuvent être analysés en les dissolvant dans l'acide chlorhydrique et précipitant l'alumine par le carbonate d'ammoniaque ou le sulfhydrate d'ammoniaque. On pourra, dans la liqueur filtrée, doser l'acide borique.

La méthode la plus précise à employer pour le dosage du bore est sans contredit la méthode indiquée par M. A. Dille (*Comptes rendus*, LXXX, p. 490-561). Elle est liée à la production du borate de chaux cristallisé $BoO^3,CaO$ que nous avons étudiée plus haut.

S'il s'agit de déterminer l'acide borique dans une dissolution qui le contient seul ou combiné aux alcalis, on ajoutera à la liqueur un peu d'ammoniaque pour neutraliser l'acide libre, s'il y en a, puis un excès d'une dissolution saturée de chlorure de calcium pur. On évapore à sec dans un creuset de platine, sans qu'on ait à craindre une volatilisation d'acide borique. La matière étant sèche, on remplit le creuset avec un mélange à équivalents égaux de chlorure de sodium et de potassium purs et cristallisés, et on chauffe, modérément d'abord, de façon à chasser l'eau retenue par le chlorure de calcium, puis plus fortement ensuite de manière à fondre le mélange salin. Le borate de chaux, moins fusible, se rassemble au fond du creuset, se dissout partiellement dans la masse saline fondue, et, si on a soin de maintenir le fond du creuset à une température plus élevée que la partie supérieure, le borate de chaux dissous vient cristalliser à la surface; les cristaux forment un anneau un peu au-dessus de la surface du liquide et tout le borate s'y trouve peu à peu transporté.

Les cristaux de borate de chaux ont une composition invariable $CaO, BoO^3$; ils sont insolubles dans l'eau, et la solution des chlorures alcalins n'en dissout à chaud qu'une quantité très faible. On reprend donc par l'eau froide; les cristaux insolubles sont jetés sur un filtre, lavés, séchés et, pour la pesée, on les détache du filtre avec un pinceau.

Si la combinaison borique à analyser n'est pas soluble dans l'eau, et renferme d'autres bases que les alcalis, on la dissout à froid ou à une douce chaleur dans l'acide chlorhydrique étendu; on se débarrasse des bases en les précipitant par les méthodes ordinaires, mais en évitant d'employer des bases capables de donner avec le chlorure de calcium un composé insoluble, les carbonates alcalins par exemple. Si l'on a été dans la nécessité de les employer, on les décomposera par l'acide chlorhydrique, et on chauffera légèrement de façon à chasser l'acide carbonique, on ajoutera de l'ammoniaque, puis du chlorure de calcium, et on continuera comme il a été dit plus haut.

Dans le cas où l'acide borique serait mélangé à de l'acide silicique, dans un silicate facilement soluble dans l'acide chlorhydrique, comme la datholite, on opérerait exactement de la même manière. Mais les cristaux de borate de chaux se trouveront mélangés de petits grains à demi fondus ou de petits cristaux de silicate de chaux. On lave le tout à l'eau froide et on pèse. On dissout le mélange de borate et de silicate dans l'acide nitrique, on évapore à sec, et on reprend par le nitrate d'ammoniaque qui enlève la chaux. On pèse la silice après lavage et calcination, et on a le poids d'acide borique par différence.

Si la matière à analyser est inattaquable par l'acide chlorhydrique, on la fond

avec un excès d'un carbonate alcalin ; on reprend par l'eau chaude chargée d'un peu de chlorhydrate d'ammoniaque, et on évapore à sec. En reprenant par l'eau, on aura en dissolution tout l'acide borique de la matière et un peu de silice. On reprend par l'acide chlorhydrique et on continue comme il a été indiqué plus haut.

Cette même méthode est applicable encore au cas où la combinaison que l'on veut étudier renfermerait aussi du fluor. Après le traitement aux chlorures alcalins fondus, le borate de chaux est mélangé de fluorure de calcium qui, ayant été porté à haute température, est compact et dense. On sépare ces deux substances en les chauffant avec une solution concentrée de nitrate d'ammoniaque qui dissout le borate. On pèse le fluorure de calcium, et si l'on a déterminé le poids du mélange de borate et de fluorure, on a le poids du borate de chaux par différence. On déduit facilement de ces nombres le poids de l'acide borique et celui du fluor.

## USAGES

Les usages de l'acide borique et particulièrement du borax sont nombreux et tendent à se multiplier de jour en jour.

Comme dissolvant des oxydes métalliques, le borax a été très anciennement employé pour l'affinage des métaux et la soudure ; le borate de chaux natif peut être employé directement à cet usage, et, en Amérique, il remplace fréquemment le borax pour la fonte des métaux précieux, et pour souder le fer soit à lui-même, soit à l'acier.

Le borax ou mieux un mélange d'acide borique et de carbonate de soude entre dans la composition des émaux de la faïence, qu'il empêche de se fendiller. Dans certaines usines on préfère cependant employer le borax brut ou demi-raffiné de Californie.

On l'a fait entrer dans la composition de certains verres, du strass, auquel il communique une grande réfringence. M. Clémandot avait tenté de fabriquer à la cristallerie de Clichy des services de verrerie renfermant de l'acide borique. Les produits obtenus étaient fort beaux, mais les pièces se brisaient fréquemment en se refroidissant.

Dans l'analyse au chalumeau, le borax est très fréquemment employé comme fondant.

L'acide borique, dissous dans l'acide sulfurique, sert à imprégner les mèches des bougies stéariques. Le globule d'acide borique fondu dissout les matières siliceuses des cendres, force la mèche à se recourber, et la matière organique incomplètement brûlée se trouvant ainsi placée dans la partie chaude de la flamme, achève de se brûler.

Dans les bains de nickelage, l'acide borique, à la dose de 5 à 6 p. 100, empêche le dépôt de nickel de devetir aigre et cassant. Le borate de manganèse ajouté au moment de la fusion du nickel rend ce nickel plus doux : ce sel peut être avantageusement employé pour la fonte du cuivre et la fabrication de l'acier.

Le bore sapouifiant les acides gras et émulsionnant les graisses, est employé dans le blanchîment -s pour la préparation des bains de mégisserie. Kletzinski a

conseillé de l'employer dans la teinture, comme dissolvant des matières colorantes insolubles dans l'eau (garance, bois de santal) et pour fixer les mordants insolubles.

Le borate de manganèse constitue un excellent siccatif pour les couleurs et vernis à base d'oxyde de zinc : dans la peinture artistique et en décors, pour produire des glacis, on peut employer la laque zumatique de Zienkowicz, formée de :

| | | |
|---|---|---|
| Carbonate de zinc . . . . . . . | 90 | parties. |
| Borate de manganèse . . . . . | 10 | — |
| Huile de lin. . . . . . . . . . | 90 | — |

Il peut rendre ainsi de grands services dans la fabrication des toiles cirées et des cuirs vernis.

Pour la conservation des denrées alimentaires, l'acide borique et le borax sont appelés à jouer un rôle important. On emploie à cet usage depuis quelques années, sous le nom de *sel de conserve*, une préparation dans laquelle entre le borax.

Enfin, en chirurgie, en médecine et pour les besoins de l'hygiène domestique, l'acide borique, en solution acqueuse ou alcoolique, et le borax sont appelés à rendre de grands services.

---

# SULFURE DE BORE

$BOS^3$.

### PRÉPARATION.

Le bore chauffé au rouge blanc dans la vapeur de soufre s'enflamme et brûle avec une flamme rouge. Mais la sulfuration est rarement complète, le sulfure formé protégeant le bore inaltéré contre l'action ultérieure de la vapeur de soufre. Le corps ainsi obtenu est amorphe. (Berzélius, *Pogg. Ann.*, II, p. 145.)

Le sulfure de bore $BoS^3$ a été obtenu à l'état cristallisé par M. Fremy (*Ann. de chim. et de phys.* (3), XXXVIII, p. 319). La méthode employée par M. Fremy est une méthode générale de sulfuration, qui permet d'obtenir également le sulfure de silicium. On fait passer sur un mélange d'acide borique et de charbon chauffé au rouge vif des vapeurs de sulfure de carbone. Il importe de mélanger intimement l'acide borique avec du noir de fumée, et la réduction de l'acide borique est plus difficile que celle de l'acide silicique, aussi est-il impossible d'éviter la formation du sulfure de silicium qui résulte de l'action du sulfure de carbone sur la couverte du tube qui est en contact avec le charbon. Mais comme le sulfure de bore est plus volatil que le sulfure de silicium, il est possible de le séparer en opérant ainsi

On dispose à la suite du tube de porcelaine deux flacons refroidis par un mélange de glace et de sel, et l'on dirige à travers le tube un courant rapide de vapeur de sulfure de carbone. Le sulfure de bore est entraîné et va se condenser, uni à l'excès de sulfure de carbone, dans les flacons refroidis, tandis que le sulfure de silicium reste en majeure partie dans le tube. Le sulfure de bore qui reste en suspension dans le sulfure de carbone condensé en est séparé par filtration.

H. Sainte-Claire Deville et Wöhler ont également obtenu du sulfure de bore cristallisé en chauffant le bore amorphe dans un courant de gaz hydrogène sulfuré. La réaction se produit sans production de lumière ; la majeure partie du sulfure formé reste dans la nacelle, une partie se transporte dans le courant de gaz et vient cristalliser sur les parois froides du tube de verre. La volatilisation du sulfure, à une température peu élevée, dans un courant d'hydrogène sulfuré, doit être rapprochée de la volatilisation de l'acide borique dans un courant de vapeur d'eau.

## PROPRIÉTÉS.

Le sulfure de bore est un corps solide blanc, légèrement jaunâtre ; à l'état cristallisé, il se présente sous l'aspect de petites houppes assez dures. Son odeur, à la fois piquante et sulfureuse, rappelle celles du chlorure de soufre et du chlorure de cyanogène gazeux ; elle affecte vivement les yeux. L'eau le décompose très facilement, à la température ordinaire, en donnant de l'hydrogène sulfuré, de l'acide borique et presque toujours un léger dépôt de soufre :

$$BoS^3 + 6HO = BoO^3,3HO + 3HS.$$

Chauffé dans un courant d'hydrogène, il entre en fusion, perd peu à peu du soufre, et donne un produit qui dégage encore de l'acide sulfhydrique quand on le met en contact avec l'eau.

## ANALYSE.

La composition du sulfure de bore est déterminée par le dosage de l'acide borique et de l'hydrogène sulfuré qui résultent de sa décomposition par l'eau :

| | | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| Bo . . . . . . | 11 | 18,4 | 18,9 |
| $S^3$ . . . . . . | 48 | 81,6 | 81,1 |
| | 59 | 100,0 | 100,0 |

La présence d'une petite quantité de soufre signalée parmi les produits de décomposition par l'eau du sulfure de bore semblerait indiquer qu'il existe un composé plus riche en soufre que le corps $BoS^3$.

# CHLORURE DE BORE

$BoCl^3$.

| | |
|---|---|
| Équivalent en poids. . . . . . | 117,5 |
| Équivalent en volume. . . . . | 4 |
| Poids moléculaire . . . . . . . | 117,5 |
| Densité de la vapeur. . . . . . | 4,055 |

Le chlorure de bore a été obtenu pour la première fois par M. Dumas, en faisant passer un courant de chlore sur un mélange intime d'acide borique et de charbon, au rouge vif; mais le chlorure de bore, dilué dans l'oxyde de carbone qui se dégage dans cette réaction, n'avait pu être liquéfié. H. Sainte-Claire Deville et Wöhler, en préparant ce composé par l'union directe du chlore et du bore, l'ont obtenu à l'état liquide.

## PRÉPARATION

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore bien desséché sur un mélange intime d'acide borique anhydre et de charbon porté au rouge vif, il se dégage un mélange d'oxyde de carbone et de chlorure de bore :

$$BoO^3 + 3C + 3Cl = BoCl^3 + 3CO.$$

On mélange intimement de l'acide borique fondu et finement pulvérisé avec un poids égal de charbon de bois, et à l'aide d'un peu d'huile ou d'eau gommée, on en façonne de petites sphères que l'on sèche et que l'on calcine. On dispose ensuite la matière dans un tube de porcelaine ou, si l'on veut opérer sur une plus grande quantité de matière, dans une cornue de porcelaine tubulée, et l'on porte au rouge vif dans un courant de chlore bien sec. Le gaz qui se dégage est un mélange de 2 volumes de vapeurs de chlorure de bore pour 3 volumes d'oxyde de carbone, et on éprouve par cela même une grande difficulté à condenser à l'état liquide le chlorure de bore; on ne réussit en effet qu'à en condenser une petite partie en faisant arriver les vapeurs au sortir de la cornue dans un tube en Y, enveloppé d'un mélange de glace et de sel, et disposé de telle sorte que dès qu'il se condense, le liquide tombe par la tubulure inférieure dans un matras également refroidi. Le liquide ainsi recueilli renfermera un excès de chlore et une assez forte proportion de chlorure de silicium et de chlorure d'aluminium, provenant de l'attaque des vases soit par le chlore au contact du charbon, soit par le chlorure de bore. Pour arrêter la majeure partie du chlorure d'aluminium moins volatil que les autres chlorures, il est avantageux de faire passer les vapeurs, au sortir du tube ou de la cornue, dans un tube de verre refroidi avec de la glace.

Mais la préparation du chlorure de bore est plus facile et la condensation du pro-

duit présente moins de difficultés lorsqu'on l'effectue par l'action du chlore sur le bore amorphe. Voici comment H. Deville et Wöhler prescrivent d'opérer.

Dans un tube de verre placé sur une grille à analyse on met du bore amorphe sans le tasser, puis on fait arriver un courant d'hydrogène sec et l'on chauffe de façon à chasser toute trace d'humidité. On laisse refroidir dans le courant d'hydrogène, puis, ouvrant le tube aux deux bouts pendant quelques instants, ce qui permet à l'hydrogène de s'échapper en grande partie, on fait arriver un courant de chlore sec. La combinaison du bore et du chlore se fait avec dégagement de chaleur et de lumière et les vapeurs viennent se condenser dans un tube en Y plongé dans un mélange réfrigérant. En même temps que le chlorure de bore il se forme toujours un peu d'oxychlorure qui se condense dans les parties antérieures du tube et qui provient de ce que le chlore amène toujours un peu d'air ou d'humidité, ou de ce que le bore renferme de l'acide borique. Le chlorure condensé est mis en digestion dans un matras scellé avec du mercure, puis distillé.

C'est là le procédé le plus simple à employer lorsqu'on n'a besoin que d'une petite quantité de chlorure de bore. Cependant, comme il n'est pas indispensable que le bore soit parfaitement pur, et que la préparation du bore amorphe peut se faire rapidement, sans aucune difficulté, et à peu de frais, c'est ce mode de préparation que l'on doit particulièrement recommander.

On obtiendrait également du chlorure de bore en faisant réagir le bore amorphe et le gaz chlorhydrique. La réaction est accompagnée d'un dégagement de chaleur et de lumière, mais il faut pour déterminer cette réaction une température plus élevée que celle qui est nécessaire pour provoquer la combinaison du bore et du chlore. Le produit est souillé de chlorure de silicium, provenant de l'attaque du verre par les vapeurs de chlorure de bore à la température élevée à laquelle la réaction se produit.

Le pentachlorure de phosphore, réagissant sur l'acide borique anhydre, donne du chlorure de bore (Gustavson) :

$$3PhCl^5 + 2BoO^3 = 2BoCl^3 + 3PhCl^3O^2.$$

On introduit dans un tube scellé 2 parties de pentachlorure de phosphore et 1 partie d'acide borique anhydre, finement pulvérisé, et on chauffe le tube pendant 3 ou 4 jours à 150°. Le tube refroidi est ouvert avec précaution et le produit de la réaction est distillé tout d'abord au bain d'eau, puis au bain de sable, et enfin au rouge. Il reste une masse blanche infusible qui, au contact de l'eau chaude ou des alcalis, donne de l'acide borique et de l'acide phosphorique. Il s'est formé dans cette réaction, outre le chlorure, un oxychlorure de bore $BoO^2Cl$, décomposable par la chaleur en chlorure de bore et acide borique anhydre, et identique probablement à celui que l'on obtient lorsqu'on chauffe à 150° de l'acide borique anhydre avec du chlorure de bore (voir *Oxychlorures*).

## PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Le chlorure de bore est un liquide incolore, très mobile et très volatil. La densité est 1,35 à 12°. Il est très dilatable; il suffit d'une élévation de température

de quelques degrés peur faire varier très notablement son volume apparent dans un tube à densité de liquide, où une variation de 10° à 12° affecte à peine le niveau de l'eau près du point de repère.

Il bout à 17° sous la pression de 760mm (Deville et Wöhler).

La détermination des tensions de vapeurs faite par Regnault fournit comme point d'ébullition, sous la pression de 760mm, la température de 18°,23. Les tensions évaluées en millimètres de mercure sont :

| | |
|---|---|
| —30° | 98,25 |
| —20 | 159,46 |
| —10 | 250,54 |
| 0 | 381,32 |
| +10 | 562,94 |
| 20 | 807,50 |
| 30 | 1127,50 |
| 40 | 1535,25 |
| 50 | 2042,52 |
| 60 | ,252658 |
| 70 | 3392,12 |
| 80 | 4248,28 |

La densité de vapeur déterminée par H. Sainte-Claire Deville et Wöhler est 4,065 — 3,97, correspondant à 4 volumes. Sa densité théorique est 4,055.

## PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Le chlorure de bore est décomposé par l'eau et, ce liquide étant en excès, il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'acide borique qui reste dissous :

$$BoCl^3 + 6HO = BoO^3,3HO + 3HCl.$$

La réaction est accompagnée d'un dégagement de chaleur de 79cal,2 par équivalen. (Troost et Hautefeuille).

Cette réaction se produit dès que les vapeurs de chlorure de bore arrivent au contact de l'air humide, et l'on voit se former d'abondantes fumées blanchest M. Dumas a signalé en outre, lorsque le chlorure de bore est au contact d'une petite quantité d'eau, la formation d'un composé solide, d'un *hydrate de chlorure de bore* ou plus probablement d'un oxychlorure qui est réduit, lorsqu'on le chauffe dans un courant d'hydrogène, en acide chlorhydrique et bore.

Le chlorure de bore peut être distillé sur du sodium sans éprouver d'altérationt. Mais à 150° un peu de bore est mis en liberté. A 200° la poudre de zinc est sans action.

Le gaz ammoniac est absorbé par le chlorure de bore et il en résulte un produit blanc volatil, que l'on peut déplacer totalement d'un point à l'autre du tube où s'accomplit la réaction. Un volume de chlorure de bore en vapeur absorbe son volume et demi de gaz ammoniac ; la formule du composé serait donc $2BoCl^3,3AzH^3$ (Berzélius).

Le chlorure de bore se combine avec l'oxychlorure de phosphore et forme une combinaison cristallisée $PhO^2Cl^3,BoCl^3$. Les cristaux chauffés en tube scellé fondent à 73° et sont décomposables par l'eau. On obtient ce composé par l'union directe du chlorure de bore et de l'oxychlorure de phosphore, ou par la réaction de l'acide borique anhydre et du perchlorure de phosphore, ou encore de l'acide phosphorique anhydre et du chlorure de bore; il se produit en même temps, dans ces deux réactions, une combinaison d'acide borique et d'acide phosphorique anhydres (Gustavson, *Zeitschr. Chem.* 1871, p. 147) :

$$2BoO^3 + 2PhO^2Cl^3 = PhO^5,BoO^3 + PhO^2Cl^3,BoCl^3$$
$$2PhO^5 + 2BoCl^3 = PhO^5,BoO^3 + PhO^2Cl^3,BoCl^3.$$

Le chlorure de bore se combine également avec le chlorure de cyanogène et l'acide cyanhydrique $BoCl^3,C^2AzCl$ (Martius, *Ann. Chem. und Pharm.*, t. CIX, p. 80) et $BoCl^3,C^2AzH$ (A. Gautier, *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 920).

En réagissant sur l'acide hypoazotique, le chlorure de bore forme, suivant Geuther (*Journ. für praktische Chemie* (2), t. VIII, p. 854), une combinaison cristallisée de chlorure de bore et de chlorure de nitrosyle $BoCl^3,AzO^2Cl$,

$$4BoCl^3 + 3AzO^4 = BoO^3 + 3(BoCl^3,AzO^2Cl) + 3O.$$

Les cristaux de cette substance fondent entre 23° et 24° et se décomposent par l'eau en acide borique, chlore et acide nitrique.

Le chlorure de bore donne avec l'alcool de l'acide chlorhydrique et un éther borique :

$$BoCl^3 + 3C^4H^4(H^2O^2) = (C^4H^4)^3(BoO^3,3HO) + 3HCl.$$

Avec l'éthylamine il forme une combinaison solide qui se décompose à 200° en laissant un résidu d'azoture de bore (Gustavson).

Les vapeurs de chlorure de bore, en passant dans un tube de porcelaine vernie, au rouge vif, agissent sur la couverte et donnent naissance à du chlorure de silicium et à du chlorure double d'aluminium et de potassium. Le chlorure de bore décompose également l'alumine pure, le silice, la zircone et l'acide titanique en donnant les chlorures correspondants et de l'acide borique (Troost et Hautefeuille).

## ANALYSE.

Pour analyser le chlorure de bore, on en pèse un poids déterminé dans une ampoule en verre mince fermée à ses deux extrémités. On introduit cette ampoule dans un flacon renfermant de l'eau, et en agitant le flacon bouché on brise l'ampoule; le chlorure de bore est décomposé en acide chlorhydrique et acide borique qui reste dissous. On dose le chlore par le nitrate d'argent.

I. Chlorure obtenu par l'action du chlore sur le bore amorphe.

II. Chlorure résultant de l'attaque du bore amorphe par l'acide chlorhydrique gazeux.

| | H. Deville et Wöhler. I | II | | Calculé. |
|---|---|---|---|---|
| Bore. . . . . | 9,0 | 9,3 | Bo. . . . . | 9,3 |
| Chlore. . . . | 91,0 | 90,7 | $Cl^3$. . . . . | 90,7 |
| | 100,0 | 100,0 | | 100,0 |

# OXYCHLORURES DE BORE

Nous avons signalé la formation d'un oxychlorure solide qui prend naissance en même temps que le chlorure de bore, lorsqu'on brûle le bore amorphe dans un courant de chlore, et qui provient, soit de ce que le gaz renferme de l'oxygène, soit de ce que le bore est mélangé d'acide borique.

Gustavson a obtenu en effet un chlorure $BoO^2Cl$ en chauffant à 150° de l'acide borique anhydre avec du chorure de bore. C'est un corps blanc gélatineux qui se décompose à 100° en laissant dégager du chlorure de bore, et se décompose complètement à une température plus élevée :

$$3BoO^2Cl = 2BoO^3 + BoCl^3.$$

Un autre oxychlorure $BoO^2Cl^3$ prendrait naissance d'après Councler (*Journ. für praktische Chemie* (2), XVIII, p. 399, et *Deutsche chem. Gesells.*, 1878, p. 1108), dans la préparation du chlorure de bore par l'action du chlore sur un mélange d'acide borique anhydre et de charbon. C'est un liquide jaune verdâtre, n'émettant pas de vapeurs à 100°, mais qui se décompose par la chaleur en chlorure de chlore, bore et acide borique anhydre :

$$3(BoO^2Cl^3) = BoCl^3 + 2BoO^3 + 6Cl.$$

Les circonstances de formation de cet oxychlorure sont mal connues.

# BROMURE DE BORE

$BoBr^3$.

| | |
|---|---|
| Équivalent en poids. . . . . . . | 251 |
| Équivalent en volume . . . . . | 4 |
| Poids moléculaire. . . . . . . . | 251 |
| Densité de la vapeur . . . . . . | 8.78 |

## PRÉPARATION

Le bromure de bore a été préparé pour la première fois par Poggiale en faisant passer des vapeurs de brome sur un mélange intime d'acide borique anhydre et de charbon chauffé au rouge vif. Il se dégageait un mélange de bromure de bore en vapeurs et d'oxyde de carbone :

$$BoO^3 + 3C + 3Br = BoBr^3 + 3CO,$$

et on n'avait pu réussir à le condenser à l'état liquide en refroidissant ce mélange gazeux.

H. Sainte-Claire Deville et Wöhler l'ont préparé à l'état de pureté en faisant passer des vapeurs de brome sur du bore chauffé dans un tube de verre, et condensé dans un mélange réfrigérant. On débarrasse le liquide du brome en excès en le mettant en digestion avec du mercure en excès dans un matras scellé et le distillant ensuite.

## PROPRIÉTÉS

Le bromure de bore est un liquide incolore, très mobile. Sa densité est de 2,69 et il bout à 90°,5. Il se décompose au contact de l'eau en donnant de l'acide borique et de l'acide bromhydrique :

$$BoBr^3 + 6HO = BoO^3,3HO + 3HBr.$$

La densité de vapeur, prise par la méthode de Dumas à 195°, est 8,78 ; elle correspond à 4 volumes. La densité théorique,

$$\frac{251 + 0,0692}{2} = 8,772.$$

## ANALYSE

La composition du bromure de bore se détermine comme celle du chlorure. H. Sainte-Claire Deville et Wöhler, en décomposant par l'eau 2445 milligrammes de

bromure, ont obtenu 5496 milligrammes de bromure d'argent, renfermant 2338 milligrammes de brome.

On en déduit :

| | | | | Calculé. |
|---|---|---|---|---|
| Brome. . . . . | 2338 | 95,6 | Bo. . . . | 95,6 |
| Bore. . . . . . | 107 | 4,4 | $Br^3$ | 4,4 |
| | 2445 | 100,0 | | 100,0 |

## IODURE DE BORE

On n'a pas réussi jusqu'à présent à obtenir d'une manière certaine de combinaison de bore et d'iode. Lorsqu'on fait passer des vapeurs d'iode sur un mélange d'acide borique et de charbon porté à une température élevée, il se produit une petite quantité d'un sublimé jaune qui est peut-être un oxyiodure. Tandis que le bore décompose le chlorure d'argent en donnant de l'argent et du chlorure de bore, l'iodure d'argent est sans action sur le bore, lorsqu'on le chauffe dans un tube de verre, à la température de fusion de ce dernier. (H. Sainte-Claire Deville et Wöhler.)

## FLUORURE DE BORE

$BoFl^3$.

| | |
|---|---|
| Équivalent en poids. . . . . . . | 98 |
| Équivalent en volume . . . . . | 4 |
| Poids moléculaire. . . . . . . . | 68 |
| Densité de la vapeur. . . . . . . | 2.35 |

Le fluorure de bore a été découvert en 1810 par Gay-Lussac et Thenard (*Recherches physico-chimiques*, II).

### PRÉPARATION.

Gay-Lussac et Thenard préparaient le fluorure de bore en chauffant au rouge blanc, dans un canon de fusil, un mélange intime de 1 partie d'acide borique anhydre et de 2 parties de fluorure de calcium :

$$3CaFl + 4BoO^3 = BoFl^3 + 3(BoO^3,CaO).$$

Le procédé de préparation actuellement employé est le suivant :

On introduit dans un ballon de verre (fig. 7) un mélange intime de 1 partie



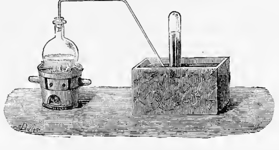


Fig. 7.

d'acide borique fondu et pulvérisé et de 2 parties de fluorure, puis on ajoute un excès d'acide sulfurique, au moins 12 parties. Le gaz est recueilli sur le mercure.

On a la réaction :

$$2BoO^3 + 6CaFl + 3(S^2O^6,H^2O^2) = 3(2CaO,S^2O^6) + 2BoFl^3 + 3H^2O^2.$$

Mais le gaz est souillé de fluorure de silicium provenant de l'attaque des parois du ballon par le mélange de fluorure de calcium et d'acide sulfurique.

Pour obtenir le gaz aussi pur que possible, il convient d'opérer dans une cornue de platine chauffée au bain d'huile et de régler le dégagement gazeux d'après les indications du thermomètre.

On prendra les proportions suivantes :

| | |
|---|---|
| 100 | parties de fluorure de calcium |
| 100 | » d'acide borique |
| 200 | » d'acide sulfurique. |

Le fluorure de bore commence à se dégager vers 150°; au-dessus de 225° il passe de notables quantités d'acide sulfurique (Basarow).

On obtiendrait également du fluorure de bore en décomposant par l'acide sulfurique un mélange de fluoborate de potasse et d'acide borique anhydre et pulvérisé :

$$6(KFl,BoFl^3) + 2BoO^3 + 3(S^2O^6,H^2O^2) = 3(2KO,S^2O^6) + 8BoFl^3 + 3H^2O^2.$$

## PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES.

Gaz incolore, dont la densité est 2,314 (Dumas); 2,3694 (Thomson); 3,3709 (J. Davy). L'équivalent en volume est 4 et la densité théorique

$$\frac{68 \times 0,0692}{2} = 2,353.$$

Faraday l'a liquéfié, par compression, à $-110°$, en un liquide incolore, très mobile.

Au contact de l'air il répand d'abondantes fumées. L'eau absorbe le fluorure de bore avec une extrême énergie et le liquide acide obtenu renferme des composés particuliers que nous étudierons sous les noms d'acides *fluoborique* et *hydrofluoborique*. La décomposition du fluorure de bore en acide borique et acide hydrofluoborique, en présence d'un grand excès d'eau, est accompagnée d'un dégagement de chaleur de $24^{cal},51$ (Hammerl, *Comptes rendus*, t. XC, p. 312, 1880).

Il se comporte vis-à-vis d'un grand nombre de substances organiques, comme l'acide sulfurique, déterminant la formation de l'eau aux dépens de l'hydrogène et de l'oxygène de ces substances et plus généralement, comme les substances avides d'eau, le chlorure de zinc fondu, l'acide phosphorique. Ainsi, une feuille de papier que l'on introduit dans une éprouvette de fluorure de bore noircit immédiatement. Il agit de même sur le bois. Le sucre n'absorbe pas le fluorure de bore à froid, mais si on le chauffe en présence de ce gaz, il noircit. La gomme, l'amidon l'absorbent lentement à froid en se liquéfiant, mais sans se colorer. Le coton-poudre pur l'absorbe à froid sans subir de modification, mais si le produit renferme un peu de coton non transformé, il détone dès qu'on l'introduit dans le fluorure de bore.

L'action exercés sur l'essence de térébenthine est particulièrement intéressante. L'essence de térébenthine absorbe ce gaz sans contracter cependant avec lui de combinaison. L'absorption peut s'élever vers 20° à 6 ou 8 pour 100 de son poids d'essence; cette dernière rougit, s'épaissit et prend l'odeur du térébène. 1 partie de fluorure de bore (2 volumes) peut transformer 160 parties d'essence (1 volume) sans décomposition ni dégagement gazeux, comme il est facile de le vérifier en introduisant l'essence dans une éprouvette renfermant le gaz. Le liquide s'échauffe et, après refroidissement, il est devenu visqueux, dichroïque; il a perdu son pouvoir rotatoire et s'est transformé en un liquide volatil presque entièrement à 300° et au-dessus. (Berthelot, *Ann. de chim. et de phys.*. (3), XXXVIII, p. 41.)

Le fluorure de bore éthérifie, à la température ordinaire, un mélange d'alcool et d'acide butyrique.

Le fluorure de bore est indécomposable par la chaleur seule. Les métaux sont sans action au rouge vif, sauf pourtant les métaux alcalins. Si l'on introduit du potassium dans une atmosphère de fluorure de bore, il se forme du bore et du fluoborate de potasse qui recouvre le métal d'un enduit blanc et la réaction s'arrête. Mais si l'on chauffe, le métal noircit et brûle avec une flamme rouge (Berzélius). Si on reprend par l'eau le résidu de l'opération précédente, il reste du bore amorphe et le liquide dissout de l'hydrofluoborate de potasse $KFl,BoFl^3$ :

$$4BoFl^3 + 3K = 3(KFl,BoFl^3) + Bo.$$

La chaux, chauffée dans un courant de fluorure de bore, absorbe ce gaz avec une extrême énergie; la réaction est accompagnée d'un grand dégagement de chaleur et il reste un mélange d'hydrofluoborate de chaux et de borate de chaux :

$$4CaO + 4BoFl^3 = 3(CaFl,BoFl^3) + CaO,BoO^3.$$

# ACIDE HYDROFLUOBORIQUE

$BoFl^3,HFl$.

Le fluorure de bore est rapidement absorbé par l'eau qui, d'après E. Davy, en dissout 700 fois son volume. M. Basarow a trouvé cette solubilité plus considérable encore, 1 volume d'eau absorbant à 0° et sous la pression de 762 millimètres 1057 volumes de fluorure de bore. Si l'on reçoit dans l'eau du fluorure de bore, le liquide devient très acide et il ne tarde pas à se déposer une poudre blanche d'acide borique. Si l'on cesse de faire arriver le gaz bien avant que l'eau soit saturée et si l'on refroidit, on voit se déposer encore des cristaux d'acide borique hydraté. Le fluorure de bore s'est décomposé au contact de l'eau et on admet qu'il s'est formé, aux dépens de l'acide fluorhydrique résultant de la réaction et d'un excès de fluorure de bore, un acide, l'acide *hydrofluoborique* $BoFl^3,HFl$. La réaction se formulerait ainsi :

$$4BoFl^3 + 6HO = BoO^3,3HO + 3(HFl,BoFl^3).$$

Si l'on concentre le liquide par évaporation dans une capsule de platine, il se dégage, au delà d'une certaine concentration, de l'acide fluorhydrique et il reste un liquide acide que l'on a désigné sous le nom d'acide *fluoborique*, $BoO^3,HO,3HFl$, mais dont l'existence a été mise en doute dans ces derniers temps.

L'acide hydrofluoborique étendu est sans action sur le verre, mais lorsqu'on le concentre dans des vases de verre, il attaque le silicate.

M. Landolph (*Comptes rendus*, CXXXVI, p. 601-1878) aurait réussi cependant à obtenir l'acide hydrofluoborique libre. — A la température ordinaire l'*anéthol* $C^{20}H^{12}O^2$ est polymérisé instantanément par l'action du fluorure de bore et se trans forme en une résine jaunâtre, dure et cassante. Mais, à la température d'ébullition, l'anéthol se dédouble en anisol $C^{14}H^8O^2$ et en un produit $C^{22}H^{16}O^2$ bouillant de 225 à 228°. En même temps il s'est formé un liquide bouillant vers 130° et qui serait l'acide hydrofluoborique. C'est un liquide très dense, limpide, qui se décompose avec une extrême rapidité au contact de l'air humide en acide borique et acide fluorhydrique. Il se décompose partiellement à la température d'ébullition, et attaque alors le verre. La densité de vapeur, pour la formule $BOFl^3.HFl$, correspond à 4 volumes :

| | Trouvé. | | Calculé. |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| Densité | 4,79 | 4,65 | 4,42 |

*Hydrofluoborates*. — L'acide hydrofluoborique dissous, saturé par les bases, donne des sels qui ont été étudiés par Berzélius et dont le plus important est le fluoborate de potasse, peu soluble, $KFl,BoFl^3$. Stolba (*Chem. central Blatt.*, 1872, p. 395) prépare le fluoborate de potasse de la manière suivante :

On introduit dans un large récipient en verre :

| | | |
|---|---|---|
| 156 | grammes | de spath fluor, |
| 62 | » | acide borique cristallisé, |
| 327 | » | d'acide chlorhydrique ordinaire renfermant |

33 pour 100 de gaz chlorhydrique, et on ajoute de l'eau en quantité égale à la moitié de l'acide employé.

On chauffe, en élevant la température de façon qu'il ne s'échappe pas de vapeurs hors du récipient. Au bout de 2 ou 3 heures on laisse refroidir, on ajoute à la masse la moitié de son volume d'eau et on filtre. On verse dans le liquide une solution de nitrate ou de chlorure de potassium, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, on lave ce précipité, on l'exprime et on continue les lavages jusqu'à ce que la réaction du chlore devienne très faible. Enfin on dissout le sel dans une solution ammoniacale saturée et on fait cristalliser et on répète ce traitement à plusieurs reprises.

On obtient ainsi une poudre cristalline qui se montre, sous le microscope, formée de petits cristaux orthorhombiques. La densité d'une solution aqueuse moyennement concentrée est 2,524. Une partie du sel est dissoute à 20° par 223 parties d'eau. La solution aqueuse, neutre au début, devient peu à peu acide; si l'on neutralise cette acidité, la liqueur ne tarde pas à présenter la réaction acide. Sous l'action de la chaleur cette décomposition est plus rapide.

Les cristaux de fluoborate de potasse fondent, au-dessous du rouge, en un liquide transparent qui devient blanc de lait en se solidifiant. Le sel introduit dans la flamme d'un bec Bunsen, communique tout d'abord à cette flamme une coloration verte, qui devient peu à peu violacée.

---

# ACIDE FLUOBORIQUE

$BoO^3,HO,3HFl$ ou $BoFl^3,4HO$.

Lorsqu'on fait arriver dans de l'eau refroidie un excès de fluorure de bore, on obtient un liquide incolore, fumant à l'air, de consistance sirupeuse, que Gay-Lussac et Thenard ont signalé en 1809 (*Recherches physico-chimiques*, II, p. 38) : c'est l'acide fluoborique. Ce liquide a été étudié par E. Davy et plus tard par Berzélius (*Pog. Ann.*, LVIII, 503 et LIX, 644).

Pour obtenir ce liquide acide, on fait arriver le fluorure de bore dans l'eau, et pour éviter que le liquide ne monte dans le tube de dégagement, l'absorption étant excessivement rapide, on place au fond du vase une couche de mercure dans lequel débouche le tube de dégagement. Le liquide s'échauffe, et pour obtenir un liquide saturé, il est indispensable de refroidir par un mélange de glace et de sel.

On obtient également l'acide fluoborique en dissolvant, par portions successives,

de l'acide borique dans de l'acide fluorhydrique, placé dans une capsule de platine et refroidi. On concentre tout d'abord au bain-marie, puis on fait bouillir jusqu'à ce qu'il se dégage d'abondantes fumées blanches, et enfin on laisse refroidir sous une cloche à côté d'un vase renfermant de l'acide sulfurique.

Le procédé suivant de préparation donne un acide qui n'est pas exempt de silicium. On pulvérise un mélange de 10 parties de fluorure de calcium et de 8 parties 1/2 de borax cristallisé, et on fait fondre. La masse fondue est pulvérisée et introduite dans une cornue de verre avec 16 parties 2/3 d'acide sulfurique concentré, et on distille. Le vase de verre se trouve légèrement attaqué.

## PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES.

Le liquide acide obtenu en saturant l'eau par le fluorure de bore est un liquide incolore, sirupeux comme l'acide sulfurique concentré, fumant à l'air; sa densité est 1,77. L'acide obtenu en dissolvant l'acide borique dans l'acide fluorhydrique et concentrant, présente une densité plus faible, 1,5842.

Chauffé, le liquide laisse dégager du fluorure de bore, puis distille sans altération. Lorsqu'on étend d'eau l'acide concentré, il laisse déposer de l'acide borique cristallisé et le liquide renferme de l'acide hydrofluoborique :

$$4(BoO^3,HO,3HFl) = 3(HFl,BoFl^3) + BoO^3,HO + 6H^2O^2.$$

Saturé par les bases, le liquide acide donne des produits cristallisés auxquels on a attribué la formule $BoO^3,MO,3MFl$, et que l'on obtient également en combinant directement les fluorures et les borates en proportion convenable.

L'acide fluoborique ne présente cependant pas les caractères d'un composé défini et ces sels peuvent être envisagés comme des mélanges de fluorures et de borates. C'est ce que M. Basarow (*Bulletin de la Société chimique*, XXII, p. 8, 1874) a cherché à établir.

L'acide fluoborique était obtenu en saturant l'eau par le fluorure de bore, dans un vase de platine et le liquide acide soumis à la distillation fractionnée, dans une cornue de platine, chauffée au bain d'huile avec thermomètre, à des températures croissantes.

A 140° il se dégage du fluorure de bore : le liquide qui distille à 160°-170° fume au contact de l'air, est épais comme du miel, densité 1,777 ; à 175°-180°, moins fumant, moins épais, densité 1,659 ; à 180°-185°, moins fumant et moins épais encore, densité 1,657. A 200° à peine fumant, densité 1,577. Tous ces liquides, sauf le dernier, donnaient avec l'eau un précipité d'acide borique ; il suffisait d'ailleurs, pour que cette décomposition eût lieu, que les premières fractions eussent le contact de l'air humide. Distillés avec de l'acide borique anhydre, les liquides les plus légers augmentaient de densité ; de 1,657 la densité s'est élevée, par exemple, à 1,717.

L'acide fluoborique peut donc être séparé par distillation en produits de densités différentes et il ne présente pas les caractères d'un composé défini.

Un liquide de densité 1,742 a été analysé. Le bore a été déterminé sous forme d'hydrofluoborate de potasse, le fluor a été dosé à l'état de fluorure de calcium. Pour déterminer l'eau, on a introduit une nacelle de platine avec de l'acide fluoxyborique dans un tube rempli de chaux calcinée et on chauffait dans un courant d'air sec : l'eau a été recueillie dans un tube à chlorure de calcium taré.

La composition moyenne était :

| | |
|---|---|
| Bore. . . . . . . . | 14,8 |
| Fluor. . . . . . . . | 47.0 |
| Eau . . . . . . . . | 28,8 |

Un acide de composition $BoO^3,HO,3HFl$ exigerait :

| | |
|---|---|
| Bore. . . . . . . . | 10,6 |
| Fluor . . . . . . . | 54,8 |
| Eau . . . . . . . . | 34,6 |

La densité de vapeur prise par la méthode de Dumas à 228° a donné le nombre 16,4 rapporté à l'hydrogène. Ce résultat ne peut être considéré comme exact, car la substance ne s'est pas complètement volatilisée et a laissé un résidu d'acide borique; il montre néanmoins que l'acide se dissocie par la chaleur.

L'étude des fluoborites a conduit M. Basarow (*Deuts. Chem. Gesell.* (1874). p. 1121) à admettre la non-existence de l'acide fluoborique. Par des cristallisations fractionnées, le sel de soude de Berzélius, $NaO,BoO^3 + 3NaFl + 4HO$, se décompose en fluorure de sodium, borate de soude neutre et borax. M. Basarow n'a pu obtenir ni le sel d'argent, ni un éther.

L'acide fluoborique se comporte donc plutôt comme une dissolution d'acide borique dans l'acide hydrofluoborique. L'action exercée par l'eau sur le fluorure de bore serait alors comparable avec celle que ce liquide exerce sur le fluorure de silicium :

$$3Si^2Fl^4 + 2H^2O^2 = Si^2O^4 + 2(Si^2Fl^4,2HFl),$$
$$4BoFl^3 + 2H^2O^2 = BoO^3,HO + 3(HFl,BoFl^3).$$

Mais tandis que, dans le premier cas, la silice se précipite à l'état gélatineux, l'acide borique, dans le second cas, ne se précipite que si la liqueur est étendue, et reste dissous à la faveur d'un excès d'acide hydrofluoborique. A une température élevée l'acide borique et l'acide hydrofluoborique réagissent inversement et le tout se volatilise.

L'acide fluoborique ne différerait d'ailleurs que par les éléments de l'eau d'un mélange d'acide borique et d'acide hydrofluoborique :

$$4(BoO^3,HO,3HFl) = BoO^3,HO + 3(HFl,BoFl^3) + 6H^2O^2.$$

Landolph (*Deutsch. Chem. Gesell.*, 1879, p. 1583) a décrit deux autres acides fluoboriques qui résultent, comme produits secondaires, de l'action exercée par le fluorure de bore sur les matières organiques.

Le composé $Bo^2O^{10},4HO,3HFl$ se formerait en faisant agir le fluorure de bore sur l'amylène. En distillant le liquide sirupeux, il passe à 160° un liquide jaune clair, dont la composition ne change pas sensiblement par de nouvelles rectifications.

Le second composé admis par Landolph prendrait naissance lors de la réaction du

fluorure de bore sur l'anéthol, sous l'action de la chaleur. Il distille vers 130° et sa densité de vapeur est 4,72. La composition de ce liquide serait représentée par la formule $3Bo^2O^{14},4HO,2HFl$.

La composition de ces substances est bien anormale, car les composés oxygénés du bore dont elles dériveraient, sont inconnus, et leur existence est plus douteuse encore que celle de l'acide décrit par Gay-Lussac et Thenard.

---

# AZOTURE DE BORE

BoAz.

L'azoture de bore a été obtenu par Balmain en 1842, en fondant de l'acide borique avec du cyanure de potassium. En lessivant la masse fondue, il restait un résidu blanc, poreux, résistant à l'action des acides et des alcalis et qui, fondu avec de la potasse, laissait dégager de l'ammoniaque. Chauffé dans la partie extérieure d'une flamme, ce corps émet une lumière verdâtre en subissant une oxydation partielle. Balmain prit cette substance pour une combinaison d'azoture de bore et de potassium et, supposant que cet azoture se comportait vis-à-vis des métaux comme le cyanogène, il lui donna le nom d'*éthogène* (αἶθός, brillant). Wöhler (*Ann. de chim. et de phys.* (3), XXIX, p. 240) obtint cette même substance par la réaction du chlorhydrate d'ammoniaque sur le borax au rouge vif et établit sa composition.

## PRÉPARATION

Pour préparer l'azoture du bore par la méthode de Wöhler, on mélange intimement 1 partie de borax pur et sec et 2 parties de sel ammoniac desséché : on remplit de ce mélange un creuset de porcelaine ou mieux de platine, muni de son couvercle, et on chauffe au rouge vif. Pour se procurer de petites quantités d'azoture de bore, on peut opérer dans du verre. On obtient ainsi une masse poreuse, blanche, infusible, que l'on broie finement et que l'on fait bouillir avec de l'eau acidulée par HCl. L'azoture se sépare en poudre blanche que l'on lave par décantation à l'eau bouillante. Si la réaction s'est effectuée dans un creuset de terre ou avec du borax impur, il est nécessaire de faire digérer la matière avec de l'acide chlorhydrique concentré, et la purification ne sera jamais que fort imparfaite.

Darmstadt obtint de l'azoture de bore en chauffant un mélange d'acide borique et de borax ou d'urée. Enfin un procédé de préparation assez général des composés azotés des métalloïdes ou des métaux et qui consiste à faire réagir le gaz ammoniac sur le chlorure correspondant, peut être appliqué ici. Martius a obtenu de l'azoture en chauffant le chlorure de bore et le gaz ammoniac. On l'obtient également par la réaction de l'éthylamine sur le chlorure de bore à 200°.

Mais ce qui donne un intérêt tout particulier à cette combinaison de bore et d'azote, c'est qu'elle peut être obtenue par la réaction directe des éléments.

Nous avons vu que H. Sainte-Claire Deville et Wöhler avaient pu obtenir la transformation du bore amorphe en bore cristallisé en braquant un creuset de terre avec du bore amorphe, y introduisant un morceau d'aluminium et chauffant à une température élevée. Quand on fait cette expérience en mettant le creuset dans un creuset brasqué au charbon pour empêcher l'accès de l'oxygène de l'air, on s'aperçoit cependant que le bore non transformé a subi une altération profonde. Il est devenu blanc et, traité par la potasse fondue, il laisse dégager de grandes quantités d'ammoniaque. Le bore a en effet absorbé l'azote de l'air.

Et en effet le bore ou un mélange d'acide borique et de charbon fortement chauffés dans des appareils en charbon de cornue, au milieu d'un courant d'azote, se transforment en azoture. La combinaison prend naissance toutes les fois qu'on porte à une température élevée longtemps soutenue l'acide borique en présence d'un métal réducteur, l'aluminium par exemple. Dans la préparation du bore cristallisé par la méthode de H. Deville et Wöhler, on observe fréquemment en effet la formation de l'azoture.

## PROPRIÉTÉS.

L'azoture de bore est une poudre blanche, très légère, amorphe. Frotté sur la peau, il se comporte comme le talc et lui donne du poli.

Chauffé dans un creuset de porcelaine, entouré de poussier de charbon et placé dans un creuset de terre, à la température de fusion du nickel soutenue pendant une heure, l'azoture de bore n'a subi aucune modification, aucun indice de fusion et nulle perte d'azote. Chauffé au chalumeau dans la flamme oxydante, il donne une lueur brillante, bleu verdâtre, en s'oxydant partiellement mais lentement. Sous l'action d'un jet d'oxygène dirigé dans la flamme d'une lampe à alcool, il brûle promptement avec une flamme verdâtre, en donnant de l'acide borique. Cependant on ne réussit pas à l'oxyder quand on le chauffe dans un petit creuset de platine dans lequel on fait arriver un courant d'oxygène. Mais si on le chauffe dans un courant de chlore, il brûle avec éclat, surtout si la matière est bien pure. L'azoture de bore réduit par la chaleur les oxydes métalliques ; facilement réductibles, avec incandescence, en dégageant du bioxyde d'azote et des vapeurs nitreuses. Chauffé à 200° avec de l'eau, en tube scellé, il donne de l'ammoniaque et de l'acide borique; mais l'attaque est lente. L'acide sulfurique concentré ne réagit que très difficilement; si on porte l'acide sulfurique à l'ébullition et qu'on prolonge l'action sur l'azoture, il se forme de l'ammoniaque et de l'acide borique. L'acide fluorhydrique fumant attaque peu à peu l'azoture et il se forme du fluoborate d'ammoniaque, mais il résiste à l'action des autres acides même concentrés et des solutions alcalines. La potasse fondue l'attaque avec énergie et il se dégage de l'ammoniaque.

L'azoture de bore calciné avec du carbonate de soude sec se transforme en borate et en cyanate. Il décompose donc l'acide carbonique et le charbon réduit s'unit à l'azote pour former du cyanogène. Berzélius avait déjà constaté d'ailleurs le déplacement du carbone de l'acide carbonique par le bore en présence des alcalis :

$$\mathrm{BoAz} + 2\mathrm{KO},\mathrm{C^2O^4} = \mathrm{KO},\mathrm{BoO^3} + \mathrm{KO},\mathrm{C^2AzO}.$$

Cette réaction se produit facilement, en chauffant à une température peu élevée, dans un creuset de platine, l'azoture et le carbonate de potasse employés dans les proportions indiquées par la formule ci-dessus. Le mélange fond à une température inférieure à la température de fusion du carbonate et se transforme en un liquide transparent qui, par refroidissement, se prend en une masse blanche, cristalline et se dissout dans l'eau sans résidu. Si l'azoture de bore est employé en excès, il se forme en outre du cyanure de potassium.

## ANALYSE

Il est très difficile d'obtenir de l'azoture de bore pur; le plus souvent il retient de l'acide borique, et les divers échantillons ne présentent pas une composition bien constante. La teneur en azote est déterminée par la calcination de la matière avec de la chaux sodée, à laquelle on ajoute un petit excès de soude de façon à rendre la matière légèrement fusible. Quatre analyses faites sur des substances provenant de préparations différentes ont donné

| | |
|---|---|
| 48,15 | 50,77 |
| 49,65 | 51,86 |

pour 100 d'azote.

Pour la détermination directe du bore, Wöhler a oxydé l'azoture par un poids connu de nitrate de plomb sec et pur. Une analyse complète a donné :

| | |
|---|---|
| Bo. . . . . . . . . | 42,66 |
| Az. . . . . . . . . | 51,86 |
| Perte. . . . . . . | 5,48 |
| | 100,00 |

Cette perte ne peut être due qu'à de l'oxygène, existant dans la matière à l'état d'acide borique. La composition centésimale ci-dessus conduirait à la formule

$$BoO^3 + 14BoAz,$$

formule peu admissible et qui changerait d'ailleurs d'un échantillon à l'autre. Il paraît plus vraisemblable d'admettre que l'acide borique existe à l'état de mélange, qu'il est mécaniquement interposé, et que les lavages destinés à purifier la matière, ne réussissent pas à l'enlever complètement. En calculant le poids de bore combiné à l'oxygène, on a pour la combinaison du bore et de l'azote la composition suivante :

| | | Calculé | Trouvé. |
|---|---|---|---|
| Bo . . . . . . . . . | 11 | 43,76 | 44,2 |
| Az . . . . . . . . . | 14 | 56,24 | 55,8 |
| | 25 | 100,00 | 100,0 |

# ÉQUIVALENT. POIDS ATOMIQUE.

La préparation du bore amorphe présente trop de difficultés et sa transformation en acide borique est tellement imparfaite qu'on ne peut déduire l'équivalent du bore des synthèses de l'acide borique effectuées par H. Davy et par Gay-Lussac et Thenard. D'après ces expériences, l'acide borique contiendrait environ 67 pour 100 d'oxygène.

Pour déterminer l'équivalent du bore, Berzélius a choisi un composé bien défini, le borax, pour lequel il adopte la formule $NaO,2BoO^3 + Aq$.

L'eau a pu être déterminée avec certitude, elle entre dans la composition du sel pour 47,1 pour 100, ce qui représente 10HO.

L'expérience a donné de plus 16,31 pour 100 de soude. D'autre part, les poids d'oxygène contenus dans l'acide borique, la soude et l'eau devant être respectivement

6 1 et 10,

Berzélius en déduisit, pour le poids d'oxygène contenu dans l'acide borique, 68,81 pour 100, et, par différence, pour le bore 31,22 pour 100.

En prenant 8 pour équivalent de l'oxygène, on en déduit pour l'équivalent du bore $Bo = 10,89$.

On a en effet :

$$Bo = 24 . \frac{31,22}{68,78} = 10,89.$$

Par la même méthode, Laurent (*Comptes rendus*, XXIX, p. 5, 1849) a obtenu un nombre très voisin, 10,94.

L'analyse du chlorure de bore et du bromure de bore faite par H. Sainte-Claire Deville et Wöhler (*Ann. de chim. et de phys.* (3), LII, p. 89, permet de calculer un nombre très voisin du précédent. $0^{gr},9225$ de chlorure de bore ont été décomposés par l'eau et le nitrate d'argent a précipité de la liqueur acide un poids de chlorure d'argent égal à $3^{gr},395$.

Pour 1 équivalent de chlorure de bore $BoCl^3$, il s'est précipité

$$3AgCl = (108 + 35,5)3 = 430,5.$$

On calcule pour l'équivalent du chlorure de bore :

$$BoCl^3 = 116,9$$

d'où

$$Bo = 10,4.$$

Une seconde détermination a montré que $0^{gr},6763$ de chlorure de bore obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur le bore donnaient $2^{gr},477$ de chlorure d'argent. On calcule de là

$$BoCl^3 = 117,54$$

$$Bo = 11,04.$$

L'analyse du bromure de bore a fourni le nombre 10,97 (à 2gr,446 de bromure de bore correspondaient 5gr,496 de bromure d'argent).

Si l'on met de côté le nombre 10,4 qui s'écarte notablement des autres, et la difficulté d'obtenir un chlorure de bore parfaitement pur peut expliquer cet écart, on voit que les nombres 10,89 — 10,94 — 11,04 — 10,97 donnent comme moyenne 10,96. On prend en général 11 comme équivalent du bore.

On sait que, tandis que les poids atomiques des corps simples varient de 1 à 30 et que leurs chaleurs spécifiques à l'état solide varient de 1 à 7, les produits des poids atomiques par la chaleur spécifique varient seulement de 1 à 1,2. Ce produit que l'on appelle la chaleur spécifique atomique est donc sensiblement constant : il est compris entre 5,6 et 6,7 ; c'est la loi de Dulong et Petit. Trois corps cependant font exception, le silicium, le carbone et le bore, dont les chaleurs atomiques sont respectivement 4,8 — 1,8 et 2,7 quand on détermine leurs chaleurs spécifiques à l'état cristallisé et qu'on leur attribue les poids atomiques 28 — 12 et 11.

La chaleur spécifique du bore amorphe prise entre 21° et 52° est, d'après Kopp, 0,254. H. Regnault (*Ann. de chim. et de phys.* (3), LXIII) n'a pu, dans diverses déterminations, obtenir de membres concordants. Le bore amorphe préparé à basse température s'oxydait dans l'étuve à vapeur, et après son immersion dans le calorimètre on reconnaissait qu'il s'était formé de l'acide borique. En corrigeant de la chaleur spécifique de l'acide borique anhydre (0,2374), Regnault a calculé dans 3 expériences les nombres :

0,4053
0,3483
0,3598

Restait à étudier le bore amorphe desséché vers 200° dans un courant d'hydrogène, variété moins oxydable que la précédente. Mais le bore comprimé et desséché dans un bain d'huile, dans un courant d'hydrogène, prit feu dès que, après refroidissement, il fut mis au contact de l'air.

En prenant la moyenne 0,37 des nombres obtenus par Regnault, le produit $11 \times 0,37 = 4,07$ s'écarte très notablement de la chaleur spécifique atomique moyenne 6,4. La comparaison des nombres obtenus par Kopp et Regnault montre que la chaleur spécifique du bore, comme celle du silicium et du carbone, croît avec la température ; mais déjà à 100° le bore amorphe s'oxyde et on ne peut songer à le porter à des températures plus élevées. C'est un corps d'ailleurs assez mal défini, et tout l'intérêt devait se porter sur la détermination des chaleurs spécifiques du bore cristallisé de H. Deville et Wöhler.

La chaleur spécifique des cristaux jaunes prise par Regnault entre 15° et 100° varie suivant les échantillons. Elle est très voisine cependant de 0,257. Kopp avait trouvé le nombre 0,230 entre 21° et 52°. Si ces variations ne sont pas dues a une différence de composition des matières étudiées, on peut conclure de ces nombres que la chaleur spécifique des cristaux varie avec la température. C'est en effet ce que Weber (*Ann. de chim. et de phys.* (5), VII, p. 141, 1876) a établi en déterminant, par la méthode du calorimètre de Bunsen, la chaleur spécifique de cristaux octaédriques triés avec soin :

| Température finale. | Température initiale. | Chaleur spécifique moyenne. | Chaleur spécifique vraie. |
|---|---|---|---|
| 0° | — 79°,2 | 0,1915 | 0,1915 |
| 0 | + 53°,32 | 0,2382 | 0,2382 |
| 0 | +100°,06 | 0,2548 | 0,2737 |
| 0 | 151°,6 | 0,2725 | 0,3069 |
| 0 | 202°,9 | 0,2890 | 0,3378 |
| 0 | 263°,6 | 0,3068 | 0,3663 |

La courbe des chaleurs spécifiques est tout à fait semblable à celle du diamant, dont la chaleur spécifique croît également avec la température et tend vers une limite très voisine de 0,4589. Weber a supposé, en prolongeant arbitrairement la courbe au delà des limites de l'expérience, que la chaleur spécifique du bore tendrait aux températures élevées, vers 0,5. Le produit de cette chaleur spécifique par le poids atomique 11, ou la chaleur spécifique atomique du *bore cristallisé*, deviendrait 5,5, nombre très voisin de celui que l'on obtient avec le silicium cristallisé et le diamant :

| | Silicium | Diamant | Bore |
|---|---|---|---|
| Chaleur spécifique. . . . . | 0,203 | 0,467 | 0,500 |
| Poids atomique . . . . . . | 28 | 12 | 11 |
| Chaleur atomique. . . . . | 5,7 | 5,6 | 5,5 |

Si le silicium et le carbone, d'après les expériences de Weber, rentrent dans la loi de Dulong et Petit, à condition de calculer les chaleurs atomiques avec les chaleurs spécifiques que l'on obtient à température élevée, alors qu'elles deviennent sensiblement constantes (c'est-à-dire entre 600° et 1000°), on voit que la chaleur atomique des cristaux octaédriques de *bore*, tout en croissant avec la température, est encore loin d'atteindre le nombre 5,5.

Mais les nombres déterminés par Weber perdent beaucoup de leur intérêt si l'on admet, comme cela semble d'ailleurs probable, que les cristaux octaédriques de bore constituent une combinaison complexe de bore, d'aluminium et de charbon.

---

# ACIDE BORIQUE ET BORAX

(INDUSTRIE.)

### ÉTAT NATUREL.

L'acide borique se rencontre rarement à l'état de liberté, le plus souvent il est combiné avec la soude, la magnésie, la chaux ; un grand nombre de minéraux et de roches contiennent de l'acide borique et la présence constante de cette substance dans l'eau des mers actuelles et des principales sources d'eau minérale suffit à expli-

quer cette diffusion. Nous passerons rapidement en revue les principales formes sous lesquelles on rencontre l'acide borique dans la nature, insistant particulièrement sur les composés qui présentent le plus d'intérêt pratique.

*L'acide borique trihydraté* ($BoO^3,3HO$) s'est rencontré sous forme de petits cristaux pailletés dans les cratères des volcans. On le rencontre en efflorescences d'un bel éclat nacré, blanches ou jaunâtres sur les bords des lagoni de la Toscane, particulièrement aux environs de Sasso près de Toscanelli, d'où lui vient le nom de *Sassoline* sous lequel le désignent les minéralogistes.

Les cristaux distincts sont identiques aux cristaux artificiels : ce sont des lamelles tricliniques, aplaties parallèlement à *p;* le contour hexagonal de la base est déterminé par les faces *m*, *t* et *g*.

Mais l'acide borique se rencontre surtout à l'état de vapeur, entraîné par la vapeur d'eau et des matières gazeuses dans les soffioni de la Toscane, du Tibet et des régions volcaniques des Cordillières, en Californie.

Le *borax* (biborate de soude, $NaO,2BoO^3+10HO$) existe en dissolution dans certains lacs des contrées volcaniques de la Toscane, du Tibet et de la Californie Borax-Lake et Los Angelos), mais beaucoup plus abondamment en efflorescences à la surface du sol au Tibet et en Californie; à l'île de Ceylan, en Perse et au Pérou. Le borax brut importé en Europe des montagnes du Tibet porte dans le commerce le nom de *tinkal*.

Les cristaux de borax sont des prismes hexagonaux du système clinorhombique, d'un éclat vitreux, transparents, mais le plus souvent effleuris.

Ce n'est pas seulement dans les localités citées plus haut, où le borax for abondant vient effleurir à la surface du sol, pendant la saison chaude, ou se rencontre en gros cristaux dans la vase des lacs en partie desséchés, que l'on trouv du borate de soude; les eaux d'un grand nombre de lacs ou de sources salés en contiennent. Frésénius a signalé sa présence dans les eaux thermales de Wiesbaden et d'Aix-la-Chapelle, Baup, dans les eaux mères des salines de Bex, en Suisse. Les eaux de Bagnères de Luchon, de Barèges, de Cauterets, de Labassère et de Vichy; les eaux de Royat, de la Bourboule en contiennent aussi de petites quantités. On a pu voir à l'Exposition universelle de 1878 de notables quantités de borax extraites par M. P. de Mondésir des eaux de Royat. M. Durrwel (*Bull. de la Soc. chim.*, XXIX, p. 481) a fait connaître la présence de l'acide borique dans l'eau des lacs salés de l'Algérie et dans des sédiments provenant évidemment de l'existence d'anciennes mers. Le feldspath des Pyrénées, la pegmatite de l'Aveyron, les potasses du commerce et les cendres des végétaux renferment également de l'acide borique, d'après Filhol; M. Richard a constaté la présence des tourmalines et par conséquent de l'acide borique, dans les ardoises des Ardennes.

C'est probablement aussi à l'état de borate de soude que l'acide borique existe dans les eaux de la mer.

En 1864, le professeur Forchammer de Copenhhague a signalé la présence de l'acide borique dans les eaux de la mer, en s'appuyant sur ce que cette substance existait dans les plantes marines. M. Dieulafait, en portant particulièrement son attention sur les dernières eaux mères des marais salants, parvint à reconnaître avec certitude l'existence de l'acide borique dans les eaux mères à 36° et surtout dans celles à 38°.

Si l'on évapore à siccité de l'eau mère à 38° dans une capsule placée sur un bain de sable, il est naturel de penser qu'il se produira, sous l'influence de la dessiccation, une quantité de magnésie caustique variable avec la température et la durée de l'opération, et une quantité correspondante d'acide chlorhydrique se dégagera. Le résidu de l'opération doit donc rester pénétré, dans toutes ses parties, de magnésie caustique, et une partie au moins de l'acide borique, s'il en existe dans les eaux, saisie par la magnésie, restera à l'état insoluble, mêlé à l'excès de magnésie caustique.

L'expérience vint confirmer les prévisions de M. Dieulafait, et ce savant reconnut que l'acide borique existait normalement dans les eaux de la mer et se concentrait dans les dernières eaux mères.

La *quantité d'acide borique contenue dans une demi-goutte d'eau mère à* 38° B. *est suffisante pour donner, par la méthode de la flamme de l'hydrogène, la couleur verte caractéristique de l'acide borique* pendant 5 à 6 secondes en moyenne.

S'appuyant sur ce que 1 millionième de gramme est la limite inférieure de cette apparition de la couleur verte dans la flamme, et sur ce que 100 centimètres cubes d'eau mère à 38° B. donnent environ 5000 fois cette réaction, et enfin sur ce que 1 mètre cube d'eau de mer, concentrée à 38°, n'occupe plus qu'un volume de 4 litres, M. Dieulafait a calculé la quantité de borate de soude que contient au *minimum* un mètre cube d'eau de mer, et il a trouvé 0gr,20 de bore ou 1gr,75 de borate de soude.

L'examen des fossiles marins des différentes époques a prouvé que la quantité d'acide borique contenue dans les eaux de la mer n'avait pas dû varier depuis les mers siluriennes jusqu'à celles de nos époques.

Nous verrons, lorsque nous aurons passé en revue les divers gisements borifères, quel parti M. Dieulafait a su tirer de ces importantes observations pour expliquer simplement leur formation.

Comme source d'acide borique, le *borate de chaux* a pris dans ces dernières années une grande importance.

La *Hayésine* ($CaO,2BoO^3 + 4H^2O^2$) a été signalée par Hayes au sud du Pérou, dans la province de Tarapacca ; mais cette substance, peu abondante alors, n'avait eu tout d'abord aucun intérêt industriel. Un borate de chaux de même composition que la Hayésine a été trouvé dans les lagoni de la Toscane (*Béchilite*). En 1855, M. Desmazures signalait la présence de dépôts exploitables d'un borate de chaux en Asie Mineure, au sud de la mer de Marmara, dans la province de Brousse. C'est une matière compacte, très pure, d'un blanc de lait dont la composition est représentée par la formule

$$3CaO,4BoO^3 + 6HO.$$

Cette même substance a été trouvée, en 1873, disséminée dans la stéatite de l'Orégon (États-Unis) et décrite sous le nom de *Pricéïte* ou *Cryptomorphite*.

On désigne sous les noms de *boronatrocalcites*, *hydroboracites*, *hydroborocalcites* et dans le commerce sous le nom de *Tiza*, des borates mixtes de chaux et de soude hydratés, disséminés en rognons dans les nitrières de la Bolivie et du Pérou. La composition de ces matières est variable et ne peut être

représentée par une formule unique, soit que l'on ait affaire à des composés différents, borate sdoubles de chaux et de soude, ou que ce soient des borates de chaux impurs, de la Hayésine par exemple, pénétrée de borate de soude ou de cristaux de Glaubérite.

*a boracite* (magnésie boratée) est un chloroborate de magnésie ($3MgO,4BoO^3$) $+\frac{1}{2}MgCl$ cristallisé dans le système cubique, le plus souvent en dodécaèdres rhomboïdaux, vitreux, transparents, incolores ou opaques, d'un blanc grisâtre. Quelquefois en masses amorphes dans le gypse ou l'anhydride.

La boracite, en masses compactes dénuées de cristallisation distincte, a été découverte en abondance dans les gîtes salins de Stassfurth; elle est hydratée et constitue une variété qui a reçu le nom de *Stassfurtite*.

Quelques autres borates se rencontrent encore dans la nature, moins abondants que ceux que nous venons de citer et sans emplois industriels :

Le borate de manganèse ou *Sussexite* $2\left(\begin{matrix}Mn\\Mg\end{matrix}\right\} O\Big)$, $BoO^3 + HO$, en masses fibreuses à éclat soyeux;

Les borates de fer : la *Lagonite*, en masses terreuses d'un jaune d'ocre dans les lagoni de la Toscane, et la *Ludwigite*, où l'acide borique est associé au protoxyde de fer, au sesquioxyde de fer et à la magnésie;

La *Lardérellite* (borate d'ammoniaque hydraté), trouvée dans les soffioni de la Toscane.

Nous devons signaler enfin, non pour son importance pratique, mais à cause de la beauté des échantillons, un borate d'alumine cristallisé $Al^2O^3,BoO^3$. Recueilli récemment dans les pegmatites des monts Soktoni, près d'Adoun-Tchilon (Sibérie orientale), par M. Jérémeiew, ingénieur russe, ce borate a été analysé par M. Damour (*Comptes rendus*, XCVI, p. 675, mars 1883). Ce sont des prismes hexagonaux réguliers, transparents et à peu près incolores, que l'on pourrait, au premier aspect, confondre avec une tourmaline ou une apatite.

L'analyse de la *Jérémeiewite* a donné :

| | |
|---|---|
| Acide borique (p. diff.) | 40,19 |
| Alumine | 55,03 |
| Sesquioxyde de fer | 4,08 |
| Potasse | 0,70 |
| | 100,00 |

La densité est 3,28.

Quelques autres substances minérales renferment de l'acide borique. Nous citerons :

La *Datholite* (chaux boratée siliceuse), dont la composition peut être représentée par la formule

$$2CaO,Si^2O^4,BoO^3 + HO$$

et qui renferme 21,87 pour 100 d'acide borique;

La *Danburite*, espèce minérale beaucoup plus rare que la précédente, de composition mal définie, dont la formule probable est

$$CaO,Si^2O^4,BoO^3,$$

correspondant à 28,5 pour 100 d'acide ;

Enfin le groupe si important des *Tourmalines*, qui contiennent de 7 à 9 pour 100 d'acide borique et l'*Axinite :* les cristaux d'axinite de l'Oisans en renferment 4,5 pour 100. Dans la *Warwickite*, l'acide borique est associé à l'acide titanique et à la magnésie.

## HISTORIQUE.

De tous ces composés naturels, le plus important au point de vue de ses applications pratiques est le borax ou biborate de soude ; c'est aussi le plus anciennement connu. Sous le nom de *Tinkal*, il était apporté à l'état brut du Tibet à Venise où, pendant longtemps, le raffinage s'en est fait exclusivement ; Basile Valentin (seconde moitié du quinzième siècle) cite le *boras venitianus*, et le borax raffiné en Europe a été jusqu'au commencement du dix-neuvième siècle exclusivement employé dans les arts industriels et la pharmacie.

Franz Hœfer, pharmacien de Florence, découvrit en 1776 l'acide borique dans les Maremmes de la Toscane, mais ce n'est qu'en 1818 qu'un Français, le comte de Larderel, installa au Monte Cerboli une exploitation systématique. En 1837, l'application directe de la chaleur dégagée par les soffioni à l'évaporation des solutions boriques permit à cette industrie de prendre tout son développement dans des conditions économiques avantageuses, et jusqu'à ces dernières années l'acide borique de la Toscane était presque exclusivement employé en France et en Angleterre. Des maisons anglaises avaient le privilège exclusif du traitement de l'acide borique en Toscane.

Depuis quelques années l'industrie de l'acide borique est en voie de transformation, par suite de la découverte de nouveaux gisements de composés borifères. On a successivement trouvé des borates de chaux ou Natroborocalcites au Pérou, au Chili, en Bolivie ; ils sont connus dans le commerce sous le nom de *Tiza*.

Puis dans le nord de la Californie on a rencontré des lacs de borax analogues à ceux des lacs du Tibet ; la *boracite* ou *stassfurtite* est assez abondante en Allemagne dans les gîtes salifères de Stassfurth ; enfin plus récemment des gisements très étendus de borax ont été découverts et exploités dans la Californie méridionale (borax de Los Angelos).

Les exploitations de ces divers minerais borifères ont eu des fortunes diverses ; mais aucune n'a joué, au point de vue des intérêts de l'industrie française, un rôle comparable à celui d'un borate de chaux, dont les gisements importants ont été mis à jour, dans la Turquie d'Asie, par M. C. Desmazures, en 1855.

Pendant la guerre de Crimée, M. Desmazures fut chargé, en qualité d'ingénieur, de l'établissement des phares que le gouvernement turc faisait élever sur les côtes ottomanes. Dans une des excursions que nécessitait son service, il eut l'occasion de remarquer dans un petit port de l'antique Mysie, sur la côte sud de la mer de Marmara, un gypse noir qui servait à sceller des plaques de marbre sur une machine à polir. Ce gypse était semé de points blancs de la grosseur d'une tête d'épingle. Examen fait de ces points blancs au chalumeau, M. Desmazures reconnut qu'ils étaient constitués par du borate de chaux ; c'était là une découverte précieuse d'un minerai borifère très pur, et assez abondant pour pouvoir être utilisé dans l'industrie.

Dix-huit ans plus tard, en 1873, le Dr Price trouva, dans l'Orégon (États-Unis), la même substance disséminée dans la stéatite, mais difficilement exploitable. Les Américains ont décoré ce borate du nom de *Pricéite*, comme une substance nouvellement découverte, tandis qu'il était déjà employé par l'industrie européenne depuis nombre d'années.

Grâce aux relations étendues de H. Sainte-Claire Deville, M. Desmazures put obtenir en 1866, de la Sublime Porte, la concession des gisements de borate de chaux d'Asie Mineure, qu'il exploite encore aujourd'hui, et le traitement méthodique qu'il a installé dans son usine de Maisons-Laffitte a permis de fournir à l'industrie française, affranchie dès lors du monopole anglais, l'acide borique et le borax à des prix si peu élevés que les nombreuses applications dont ces substances sont susceptibles ont pu se développer librement.

---

# ACIDE BORIQUE DE LA TOSCANE

La région des Maremmes Toscanes s'étend entre Volterre, Sienne, Massa-Maritima et la mer. C'est une contrée volcanique, triste et dénudée, du sol de laquelle, par des fissures ou fumerolles appelées *soffioni*, s'échappent des gaz mélangés de vapeur d'eau ; on trouve également à la surface du sol de petits lacs naturels (*lagoni*) au fond desquels débouchent des soffioni. L'eau de ces lacs est portée à la température de 90° environ et les gaz qui se dégagent constamment agitent l'eau noire et limoneuse. En certains points où la température des gaz est moins élevée, il s'est produit, à l'intérieur des canaux souterrains, des condensations partielles et il s'est formé des sources d'une eau rendue laiteuse par la présence de soufre très divisé en suspension.

Les soffioni sont disposés sur une longue ligne, d'une étendue de 3 à 4 milles et les canaux souterrains suivent probablement les parois d'une faille, produite par le soulèvement de la craie des Apennins, appartenant à l'étage crétacé supérieur. Ils traversent ainsi un terrain composé de calcaires bruns compacts en lits minces, interrompus par des silex cornés, des marnes et des argiles schisteuses. La surface du sol est formée presque généralement de carbonate de chaux souvent transformé en gypse et parfois même recouvert de petits cristaux de borate de chaux hydraté. Par suite des réactions des gaz ou vapeurs des fumerolles, il s'est formé indépendamment du gypse et du borate de chaux, du borate de fer hydraté (*lagunite*), du borax, du borate de magnésie ; il s'est déposé du sulfate d'ammoniaque, de la *boussingaultite* (sulfates doubles, de fer, de magnésie ou de soude et d'ammoniaque), enfin du soufre.

D'après Payen, la température des vapeurs, prise avec des thermomètres à déversement placés dans plusieurs bouches de *soffioni*, n'a varié que de 97° à 100° cen-

tigrades. D'après Larderel, elle serait de 120°, et serait comprise entre 104° et 115° suivant d'autres observateurs. Ces différences tiennent probablement à ce que ces températures ont été prises à diverses époques de l'éruption des soffioni, correspondant à des pressions très différentes.

Payen (*Annales de Chim. et de Phys.* (3), I, p. 247) a recueilli et analysé les gaz. Sur 100 parties de produits non condensés, il a trouvé :

| | |
|---|---|
| Acide carbonique | 57,30 |
| Azote | 34,81 |
| Oxygène | 6,57 |
| Hydrogène sulfuré | 1,32 |
| | 100,00 |

Les produits condensables et les substances entraînées par les courants de vapeur sont très divers ; ils comprennent de l'eau, des argiles, des sulfates de chaux, d'ammoniaque, d'alumine, de fer, des acides chlorhydrique et sulfurique libre, des matières organiques à *odeur de marée*. Il se dépose du soufre dans toutes les étroites fissures qui traversent les corps poreux.

Ch. Sainte-Claire Deville et Leblanc n'ont pas trouvé dans les gaz des soffioni trace d'oxygène, mais ils ont signalé la présence de l'hydrogène protocarboné.

Les émanations de Lardello ont donné à l'analyse les résultats suivants :

| | I | II |
|---|---|---|
| Acide sulfhydrique, | 4,1 | 3,7 |
| — carbonique, | 91,6 | 90,7 |
| Oxygène, | » | » |
| Azote et gaz combustible, | 4,3 | 5,6 |
| | 100,0 | 100,0 |

Quant au mélange d'azote et de gaz combustible, il était composé de la manière suivante :

| | |
|---|---|
| Azote, | 43,35 |
| Hydrogène, | 28,56 |
| Hydrogène protocarburé, | 28,09 |
| | 100,00 |

L'acide borique ne se rencontre en petite quantité que dans l'eau de condensation des *soffioni*. Cette eau rougit le papier de tournesol et brunit le papier de curcuma ; elle donne à la flamme de l'alcool la couleur verte caractéristique de l'acide borique.

D'après Bechi, quatre soffioni situés dans le voisinage de Travale donnent par 24 heures :

| | |
|---|---|
| Acide borique, | 150 kilog. |
| Sulfate d'ammoniaque, | 1500 |
| Matières organiques, | 320 |
| Sulfates de fer et de manganèse, | 750 |
| Sulfate de magnésie, | 1750 |
| Sulfate de soude, potasse, chaux, strontiane et alumine, | 530 |

En tout 5000 kilogrammes environ de matières salines ou organiques.

*Condensation de l'acide borique.* — Lorsque les vapeurs des soffioni traversent une nappe d'eau, celle-ci se charge d'acide borique, bien que les vapeurs elles mêmes n'en renferment que des traces. C'est en imitant ce qui se produit au fond des petits lacs naturels, en construisant autour des principaux soffioni des lacs artificiels, des *lagoni*, que l'on est parvenu à utiliser l'acide borique de la Toscane.

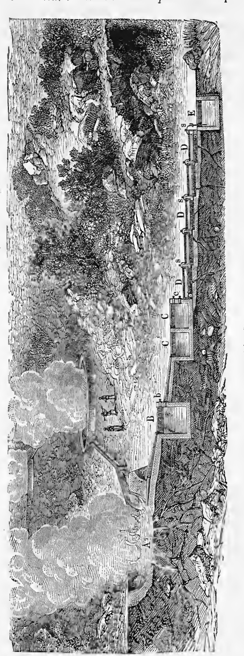


Fig. 8.

Vers 1806, Ciaschi eut l'idée de faire communiquer ensemble plusieurs lagoni de façon à obtenir une saturation méthodique, mais ce n'est qu'en 1818 que le comte de Larderel réussit, en adoptant cette idée, à créer une industrie sérieuse. Tout d'abord l'évaporation des liqueurs était obtenue dans des chaudières en fonte chauffées au bois. Mais ces eaux étant peu chargées d'acide, l'énorme dépense de combustible qu'il fallait faire pour amener les liquides à saturation rendait l'industrie peu lucrative. En 1831, M. de Larderel songea à utiliser, pour les évaporations, la chaleur des soffioni eux-mêmes, et dès ce moment, cette industrie prit des développements inespérés, et la production d'acide borique ne tarda pas à s'élever à 460 000 kilogrammes par année, et il eut bientôt le monopole de la fabrication.

En 1854, Dorval créa des soffioni artificiels en pratiquant des sondages. Dix-huit trous de sonde qu'il fit pratiquer en 1859, à des profondeurs de 50 et 60 mètres, fournirent par jour 100 mètres cubes d'eau contenant de 0,3 à 0,4 p. 100 d'acide borique.

*Lagoni.* — Pour établir un lagone, on aplanit et dame le sol autour des soffioni que l'on veut capter et on établit en maçonnerie hydraulique un mur circulaire de 50 centimètres d'épaisseur à la base et de 2 mètres de hauteur euviron. Ces lagoni ont de 10 à 12 mètres de diamètre. Ils portent à la partie inférieure une ouverture destinée à les vider et qui est fermée au moyen d'un tampon en bois. C'est par cette ouverture que l'on fera passer le liquide, soit dans un autre lagone, soit dans les réservoirs de clarification.

Ordinairement un certain nombre de lagoni, 6 à 8, sont disposés en étage sur un terrain en pente, de façon que le mouvement de l'eau d'un bassin à l'autre puisse se faire de lui seul. On emprunte généralement l'eau à un ruisseau situé à un niveau supérieur au lagone le plus élevé. Tous les lagoni doivent d'ailleurs occuper le niveau le plus élevé de l'installation industrielle (fig. 8).

Lorsque les vapeurs arrivent dans l'eau froide d'un lagone, elles y abandonnent leur acide borique en donnant une solution très étendue. Mais peu à peu la température s'élève, l'eau arrive à l'ébullition, la condensation des vapeurs se ralentit, et d'autre part l'évaporation, active à la surface, entraîne des pertes notables. Il est donc un certain degré de concentration qu'on ne peut dépasser. Il n'en est plus de même pour les sels étrangers qui se concentrent de plus en plus, de sorte qu'en prolongeant la durée du contact de l'eau avec les gaz des soffioni, on n'arrive qu'à accumuler dans les produits de cristallisation les substances étrangères. La teneur maxima, en acide borique, qui ne dépasse pas 1/2 p. 100, est atteinte en trois heures environ.

On espérait, en faisant passer une même quantité d'eau dans plusieurs lagoni, augmenter la teneur en acide borique. Comme nous venons de le voir, il ne peut en être ainsi; aussi a-t-on, presque partout, renoncé à la disposition des lagoni en cascade et se contente-t-on d'isoler les lagoni en déversant directement les liquides arrivés à leur richesse maxima dans des réservoirs de clarification.

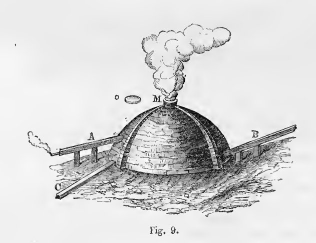



Fig. 9.

L'emploi des lagoni couverts (fig. 9) a permis d'utiliser plus économiquement la chaleur des soffioni. Les murs d'enceinte du lagone sont surmontés d'une voûte

en maçonnerie portant une large ouverture M que l'on peut fermer avec une dalle. Par un conduit en poterie A, se dégagent les gaz en excès que l'on conduit au-dessous des appareils d'évaporation. En B arrive l'eau pure; C est le conduit d'écoulement de la solution d'acide borique.

*Lagone naturel de Monte-Rotondo.* — L'étendue de ce petit lac est de 7 à 8 hectares; c'est un lagone naturel dont les eaux renferment de l'acide borique. Primitivement la proportion d'acide borique était trop faible pour qu'il y eût intérêt à l'exploiter. Mais on a creusé des dérivations pour les eaux de source et de pluie, non boracifères, et on est parvenu à quadrupler ainsi la proportion d'acide (2 pour 1000 litres d'eau).

Des sondages pratiqués à 45 mètres en moyenne ont amené des gaz chauds qui ont été utilisés pour le chauffage des chaudières d'évaporation. L'acide a été pendant longtemps livré impur au commerce, mais celui-ci étant devenu plus exigeant, on a envoyé les eaux dans des chaudières où elles sont épurées, privées de fer et d'alumine par l'addition d'un lait de chaux, et l'acide ne contient plus alors que 10 p. 100 d'impuretés. (Dorval, *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), XLVI, p. 363.)

*Clarification.* — L'eau des lagoni, continuellement agitée par les dégagements gazeux, tient en suspension des matières boueuses. Le liquide doit être abandonné au repos avant d'arriver aux chaudières d'évaporation. Ces réservoirs, en maçonnerie de ciment, ont une contenance de 20 à 30 mètres cubes (fig. 10 et fig. 10 *bis*).

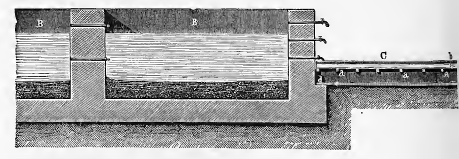



Fig. 10.

Ils communiquent entre eux ou avec les chaudières d'évaporation par des conduits à robinet placés à une assez grande hauteur au-dessus du fond, de façon à ne décanter que le liquide clair.

*Chaudières d'évaporation.* — Au sortir des citernes de clarification, la dissolution étendue est amenée dans des chaudières plates en plomb d'une superficie de 3 à 4 mètres carrés e td'une profondeur de 35 centimètres seulement (D, fig. 10 *bis*). Primitivement elles étaient disposées en batterie sur une chauffe commune de petits soffioni, et étagées de façon que, par des siphons, on pût faire passer les liquides de l'une à l'autre.

Larderel substitua bientôt à ce système compliqué une chaudière unique de 120

à 130 mètres de long sur 2^m^,50 de large et 0^m^,20 de profondeur, reposant sur des traverses en fer au-dessus d'une chambre en maçonnerie où venaient déboucher les soffioni (fig. 10 et 10 *bis*). Aujourd'hui, entre la citerne de clarification A et la citerne-réservoir C, s'étend une longue plaque de plomb de 85 mètres de longueur, sur 2 mètres de largeur (fig. 11). Elle est légèrement inclinée sur l'horizon et

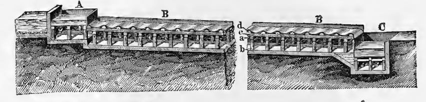



Fig 11.

munie de cannelures. Le liquide coule sur cette plaque en nappe mince et continue. La surface totale d'évaporation, grâce aux cannelures, est ainsi de plusieurs centaines de mètres carrés et l'évaporation est rapide, bien que la température du liquide ne s'élève pas à plus de 50°. La perte d'acide borique par entraînement, assez considérable avec les batteries primitives de chaudières, dont la température s'élevait à 80° environ, se trouve ainsi notablement diminuée.

Par suite des dépôts de sulfate de chaux, cette chaudière unique doit être fréquemment nettoyée, non sans de grands dommages pour le métal, et le prix d'une nappe de plomb de cette étendue nécessite une dépense de 12 000 à 15 000 francs. Elle est sujette à de fréquentes réparations ; aussi une fonderie de plomb est-elle annexée à l'usine.

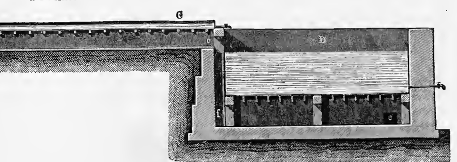



Fig. 10 *bis*.

Au sortir de la chaudière, la dissolution tombe dans un réservoir chauffé également par des soffioni, où la concentration se continue et atteint 10° Baumé. ($D = 1,075$). Elle est alors susceptible de cristallisation.

*Cristallisation et dessiccation.* — La liqueur évaporée est mise dans des cuves de bois (fig. 12) où la cristallisation s'effectue ; ensuite, par une bonde inférieure on fait écouler le liquide, qui sera de nouveau concentré, et on laisse égoutter les cris-

taux que l'on dessèche ensuite dans des étuves chauffées par les soffioni (fig. 13).

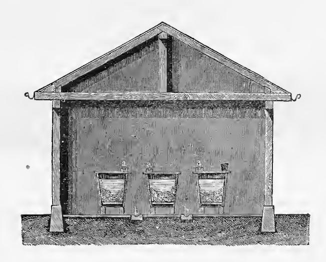


Fig. 12.

La production de la Toscane, qui n'était en 1839 que de 717 300 kilogrammes, était évaluée en 1865 à 1 294 000 kilogrammes ; les trois quarts environ de cette quantité étaient expédiés en Angleterre, et près d'un quart en Amérique.

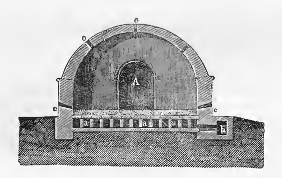


Fig. 13.

*Impuretés.* — L'acide borique de Toscane est loin d'être pur, et la nature et la proportion des diverses impuretés dépendent des centres de fabrication. Afin d'avoir un produit homogène, on réunit chaque semaine et l'on mélange les produits fabriqués par les différents ateliers.

Wittstein a analysé un acide borique brut auquel il a trouvé la composition suivante :

| | |
|---|---|
| Acide borique pur et cristallisé | 76,494 |
| Sulfate de manganèse | traces |
| — de fer | 0,365 |
| — d'alumine | 0,320 |
| — de chaux | 1,018 |
| — de magnésie | 2,632 |
| — d'ammoniaque | 8,508 |
| — de soude | 0,917 |
| — de potasse | 0,369 |
| Chlorhydrate d'ammoniaque | 0,298 |
| Acide sulfurique combiné avec l'acide borique | 1,322 |
| Silice | 1,200 |
| Eau de cristallisation des sels | 6,557 |
| Matières organiques | traces |
| | 100,00 |

Payen a fixé les limites extrêmes de composition des divers échantillons étudiés par lui :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Acide borique pur et cristallisé | 74,00 | à | 84,00 |
| Sulfate de magnésie, chaux, ammoniaque, chlorure de fer | 14,00 | à | 8,00 |
| Argile, sable, soufre | 2,50 | à | 1,25 |
| Eau hygroscopique dégagée à 350 | 7,00 | à | 5,75 |
| Matière organique azotée, chlorhydrate d'ammoniaque, Acide chlorhydrique, Acide sulfhydrique | 2,50 | à | 1,00 |
| | 100,00 | | 100,00 |

Lorsqu'on dissout cet acide impur pour le transformer en borax, les substances étrangères insolubles entraînent du borax en se précipitant. Ces pertes et l'excès de carbonate de soude qu'il est nécessaire d'employer pour saturer les acides étrangers déprécient l'acide borique en surélevant et les frais de transport et les frais de traitement.

Il serait plus avantageux de procéder sur place à une première purification ou bien encore à une dessiccation prolongée à 100°, de façon à enlever une grande partie de l'eau de l'acide. Et ceci n'aurait aucun inconvénient, car la plupart des usages de l'acide borique exigent sa transformation en borax.

## FABRICATION DU BORAX.

L'acide borique de la Toscane est presque en totalité transformé en borax que l'on purifie et d'où l'on peut extraire de l'acide borique pur.

La saturation de l'acide borique peut s'effectuer de deux façons, par voie humide ou par voie sèche.

1° *Voie humide.* — En France, Payen et Cartier ont installé la préparation du borax et ont réussi à l'obtenir en cristaux volumineux, résistants, avec l'aspect extérieur du borax raffiné en Hollande, seul apprécié par le commerce dès les débuts de cette industrie. (Payen, *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), II, p. 352.)

Pour traiter 1000 kilogrammes d'acide borique, on emploie 1200 kilogrammes de carbonate de soude cristallisé, ou l'équivalent en carbonate sec ou sel de soude du commerce, et environ 2000 kilogrammes d'eau, moins la quantité qui peut être fournie soit par les eaux mères d'une précédente opération, soit par la condensation de la vapeur appliquée au chauffage.

On fait d'abord dissoudre le carbonate de soude dans une cuve A (fig. 14) doublée en plomb et chauffée au moyen de la vapeur que produit un générateur C et que l'on introduit à volonté, en tournant un robinet, dans un tube qui plonge usqu'au fond de la cuve, où il se contourne en un cercle horizontal.

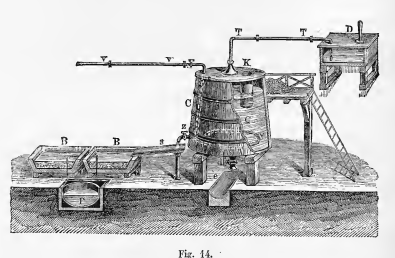



Fig. 14.

C'est dans cette partie inférieure que sont percés les trous pour le passage de la vapeur, qui se dirige autour du fond. Lorsque la dissolution du carbonate est faite et que la température s'est élevée à près de 100°, on commence à projeter, par doses de 4 à 5 kilogrammes, l'acide borique pulvérulent.

La disposition de la cuve couverte permettrait de diriger les gaz par un tube *d* vers un condensateur D, contenant de l'acide sulfureux, ce qui pourrait être utile pour recueillir l'ammoniaque dégagée à l'état de carbonate, si l'acide de Toscane devait être longtemps encore expédié aussi impur qu'il l'est actuellement.

Dans tous les cas, il est utile de tenir la cuve couverte, afin de prévenir une grande déperdition de chaleur; on doit ajouter peu à peu l'acide pour éviter qu'une trop vive effervescence ne fasse déborder le liquide. Lorsque tout l'acide est versé, la solution doit marquer environ 21° à l'aréomètre de B et la température être portée à l'ébullition (105°).

On arrête alors l'introduction de la vapeur; on recouvre l'ouverture *a* par

laquelle le carbonate et l'acide ont été introduits, puis on laisse déposer pendant 10 à 12 heures.

Le liquide se trouvant assez éclairci, on le soutire par la cannelle *v* pour le faire couler dans des cristallisatious B en bois doublés de plomb épais, et dont la profondeur ne dépasse pas 50 centimètres.

Lorsque la cristallisation est achevée, on soutire l'eau mère dans des réservoirs en fonte F à l'aide d'une bonde *i* en bois, doublée de plomb.

On détache alors les cristaux agglomérés en plaques tout au bas des parois, à l'aide de ciseaux en fer et de marteaux; les plaques cristallines sont mises à égoutter sur un plan incliné G garni de plomb et dont la pente dirige les eaux mères dans un bassin qui correspond à la gouttière *f*.

Les eaux mères et le lavage des dépôts d'une opération précédente servent à recommencer une autre saturation ; les plaques cristallines égouttées constituent le borax brut qu'il s'agit de raffiner.

Les dépôts formés dans la cuve A sont, après la décantation du liquide, extraits par une large cannelle *b ;* ils tombent dans un réservoir en fonte E, d'où on les tire pour les soumettre à des lavages.

2° *Voie sèche.* — En Angleterre, la transformation de l'acide borique de la Toscane en borax se fait par voie sèche. (G. Lunge, *Dingler's Polyt. Journ.*, CLXXXI, p. 570. — *Bull. de la Soc. Chim.*, VI, p. 346.)

L'acide borique brut est fondu au four à réverbère avec la moitié de son poids de sel de soude ; la masse fondue est brassée ; on la retire du four quand on juge que la saturation est terminée, et on la lessive à chaud dans des chaudières en fer. Il se dégage pendant la calcination de notables quantités de carbonate d'ammoniaque provenant de la réaction du carbonate de soude sur les sels ammoniacaux de l'acide brut, et l'on peut recueillir ces vapeurs.

Les solutions de borax ainsi obtenues tiennent en suspension du peroxyde de fer dont il est difficile de les débarrasser. On les additionne à cet effet d'une petite quantité de marcs de soude (500 grammes pour 2000 kilogrammes de borax) ; le sulfure de calcium donne par double décompositiou du sulfure de fer et de la chaux, de là formation d'une certaine quantité de borate de chaux insoluble qui, en se précipitant, entraîne le sulfure de fer et favorise la clarification. Il ne se perd de ce chef qu'une quantité très minime de borax $\left(\frac{1}{20}\text{ pour 100 environ}\right)$.

Les liqueurs ainsi purifiées sont soumises à la cristallisation.

## RAFFINAGE DU BORAX.

La principale difficulté que présentait l'opération du raffinage au moment où Payen créa cette industrie, tenait à la nécessité d'obtenir des cristaux volumineux et solides. Les cristaux de grande dimension ne peuvent s'obtenir qu'au sein de grandes masses liquides se refroidissant lentement et surtout régulièrement ; la solidité ne peut s'obtenir qu'en évitant que les cristaux ne se fendillent par l'action

brusque de l'air froid au moment où l'on soutire l'eau mère ; voici comment on peut réaliser ces conditions :

La dissolution s'opère dans une cuve A (fig. 15), doublée de plomb et dont les dimensions suffisent pour contenir 9000 kilogrammes de borax. On élève la température du liquide en faisant arriver de la vapeur au fond de la cuve par un tuyau en plomb.

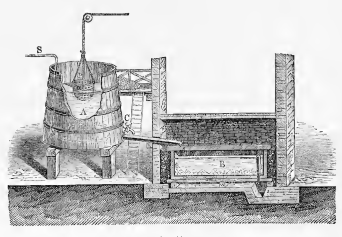



Fig. 15.

Le borax brut et les mêmes cristaux des opérations précédentes sont placés dans un panier en tôle I, suspendu à l'aide d'une chaîne passant sur une poulie ; on immerge le panier un peu au-dessous du niveau du liquide, et comme le liquide saturé tombe au fond de la cuve, il s'établit des courants qui facilitent la dissolution, la régularisent, sans qu'il soit nécessaire d'agiter.

On ajoute à chaque quintal métrique de borax environ 8 kilogrammes de carbonate de soude cristallisé et l'on porte la dissolution à la densité correspondant à 21° Baumé. On fait écouler le liquide bouillant dans un cristallisoir B, construit en bois, solidement assemblé, garni de plomb épais et fermé par des couvercles également garnis de plomb.

Ces grands cristallisoirs sont isolés les uns des autres afin d'éviter que les chocs nécessaires pour enlever les cristaux ne communiquent un ébranlement qui troublerait la cristallisation dans les cuves voisines. Pour mieux graduer l'abaissement de température, on revêt les côtés de ces vases d'une double enveloppe en planches jointives et on emplit de charbon l'intervalle entre le cristallisoir et sa double enveloppe ; enfin on garnit de deux autres épaisseurs d'étoffes grossières en laine le dessus du couvercle.

Au-dessous du cristallisoir, est un dallage en pierres dures ou briques vernissées, dont la pente conduit dans un petit bassin le liquide provenant de quelques fuites des soudures : celles-ci sont d'ailleurs rendues plus solides, moins pesantes, et laissent toute la doublure en plomb plus librement dilatable lorsqu'on les a confectionnées en plomb même, suivant le procédé de la soudure *autogène*.

La cristallisation s'achève en 25 ou 30 jours suivant la température extérieure.

On reconnaît qu'elle est terminée lorsque le thermomètre ne marque plus dans la dissolution que 25 à 30°. On se hâte alors de vider par un large siphon toute l'eau mère; on enlève rapidement à l'éponge le liquide retenu entre les sommets des cristaux, puis on abaisse le couvercle et l'on attend 5 à 10 heures que la masse cristalline se soit mise à peu près en équilibre de température avec les corps environnants. Alors deux hommes entrent dans le cristallisoir entièrement ouvert et détachent successivement du haut en bas, au ciseau et à coups de marteau, les cristaux appliqués contre les parois ; les plus blancs se trouvent à la partie supérieure et sur les parois verticales. Ils sont, vers le fond, plus volumineux, troubles et grisâtres : cette teinte ne déplaît pas aux consommateurs ; toutefois on met à part les cristaux du fond, afin de les nettoyer en les séparant les uns des autres et les criblant dans une eau mère reposée.

Tous les cristaux doivent d'ailleurs être séparés à l'aide d'une petite hachette, sur la table où se fait le triage ; on les passe ensuite dans un panier à clayonnage qui élimine tous les menus cristaux destinés à la refonte.

Les cristaux triés sont emballés dans des caisses semblables à celles qui ont été adoptées par les usines de la Hollande et contenant net 100 kilogrammes.

S'il s'agit de préparer le borax raffiné octaédrique, la solution doit être concentrée au point de marquer 30° B. à la température de 100°. Elle est introduite alors dans le cristallisoir. Le borax octaédrique commence à se déposer lorsque la température s'abaisse à 79°; elle se termine à 56°. Il faut alors se hâter de siphonner l'eau mère pour éviter un dépôt de borax prismatique.

Les cristaux octaédriques restent tellement soudés entre eux que, loin de s'isoler au moindre choc, ils restent réunis en plaques sonores et très dures ; il est donc facile d'en obtenir des morceaux résistants et de toutes dimensions.

L'eau mère, soutirée dans de grands bassins, laisse déposer une abondante cristallisation de borax prismatique qui, égoutté et desséché, est applicable à toutes les opérations où l'on doit dissoudre ce sel ou le pulvériser. Toutefois, les formes cristallines n'étant pas assez facilement discernables pour offrir aux commerçants les garanties habituelles, on ne livre ce borax qu'aux grands consommateurs et notamment aux fabricants de faïences fines dites porcelaines opaques.

Le borax octaédrique se vend en plaques dont les faces n'offrent aucune apparence de facettes ni d'arêtes appartenant à des cristaux réguliers ; cela tient à un ancien préjugé des consommateurs, qui désignent sous le nom de borax fondu le borate octaédrique, et croiraient recevoir du borax prismatique ordinaire si on leur envoyait des plaques offrant sur une face des saillies cristallines. Il est donc d'usage de briser ces saillies à la hachette, bien qu'elles eussent dû être le cachet de la pureté du produit. On conçoit que la formation d'un borate, contenant 0,70 de sel sec au lieu de 0,47 que renferme le borax ordinaire, a dû occasionner bien des mécomptes relativement aux rendements de l'acide dans la fabrication en grand, et même dans les essais des laboratoires, lorsque les circonstances de la formation et la nature de ces deux cristallisations différentes étaient inconnues.

# BORAX DE L'INDE

Le borax naturel ou tinkal se rencontre en abondance dans le bassin d'un des principaux affluents de l'Indus, le Sing-a-Shab. Dans la partie supérieure de son cours, au nord de l'Himalaya, il traverse une partie du Tibet. Le borax se trouve en dissolution dans un grand nombre de lacs salés de ces contrées.

Ces lacs sont d'une grande étendue, mais peu profonds, et les phénomènes qui donnent naissance au borax présentent la plus grande analogie avec ceux dont le sol de la Toscane est le siège. Pendant l'hiver, les lacs se remplissent d'une eau laiteuse, à saveur fortement saline ; au fond de ces lacs débouchent des soufflards volcaniques, analogues aux *soffioni* de la Toscane, et qui amènent au sein de l'eau des vapeurs entraînant de l'acide borique ; ce dernier, au contact des sels de soude dissous, donne du borax. L'eau se charge ainsi peu à peu de borax, et lorsque vient la saison chaude, l'eau s'évapore et laisse déposer des cristaux de biborate de soude, que l'on recueille.

L'exploitation du borax brut de l'Inde a perdu un peu de son importance, depuis que l'on exploite méthodiquement les soffioni de la Toscane, et surtout depuis la découverte des gisements importants de borax brut de l'Amérique du Nord, et l'exploitation des immenses gisements de borate de chaux d'Amérique et d'Asie Mineure. Il y a soixante ans, la majeure partie du borax livré à l'industrie, venait de l'Inde, soit par mer, soit par terre, où on le dirigeait par caravanes sur Ispahan ; embarqué sur la mer Caspienne jusqu'à Astrakan, il était conduit à Saint-Pétersbourg. C'était le borax de caravane, le plus estimé dans le commerce.

M. Daubrée, utilisant des renseignements qui lui avaient été communiqués par M. Marcadieu, chargé en 1856 d'une mission du gouverneur général de l'Inde, a donné, dans son *Rapport sur les substances minérales* fait à la suite de l'Exposition de 1867, des détails inédits sur l'exploitation du borax au Tibet, détails que nous reproduisons textuellement. (Daubrée, *Substances minérales*. Extrait des Rapports du jury international de l'Exposition universelle de 1867.)

Une des principales circonstances qui entravent l'exploitation du borax naturel des lacs du Tibet n'est pas seulement l'éloignement des ports d'embarquement mais aussi l'extrême altitude de ces lacs, qui est de plus de 4000 mètres, dans la région des neiges perpétuelles, et qui sont gelés eux-mêmes pendant la plus grande partie de l'année. L'un de ces lacs a 32 kilomètres de tour.

Un des centres de production est situé dans la province de Ladak, non loin de Cachemire, dans la vallée de Pougah.

La vallée de Pougah se trouve à deux journées de marche du lac de Bokchine et est traversée par une petite rivière alimentée par la fonte des neiges.

Les parois de cette vallée sont formées de micaschites et de gneiss, et montrent en un point une soufrière que le rajah fait exploiter pour son propre compte. Le soufre se trouve dans les fissures du gneiss, où il est déposé par des vapeurs chargées d'hydrogène sulfuré et émanant de la profondeur.

C'est le sol constituant le fond de la vallée qui contient le borax ; ce sol est particulièrement abondant dans la partie la plus large, qui a 1k,002 environ, et cela sur 48 kilomètres de longueur. Le terrain est très poreux, généralement humide et parfois marécageux. Les efflorescences de borax couvrent tout le sol et lui donnent une blancheur de neige qui fatigue la vue. Cette blancheur est interrompue de temps en temps par les bassins de plusieurs mers thermales, les unes alcalines et les autres sulfureuses.

On n'observe autour de ces sources aucun dépôt salin, et les eaux ne contiennent pas trace de borax. La présence du sulfure de sodium et de la barégine les rapproche des eaux thermales des Pyrénées.

La récolte du borax se fait pendant cinq mois de l'année, de mai à septembre.

La couche exploitée n'a jamais que 6 à 8 centimètres d'épaisseur. Elle est recouverte par une couche saline formée de sesquicarbonate de soude, de sulfate de soude et de chlorure de sodium.

Le borax est d'un blanc grisâtre, confusément cristallin, et comprend, au point de vue industriel, trois variétés. La variété la plus riche contient 76 à 85 pour 100 de borax; la seconde n'en renferme que de 50 à 72 pour 100; le reste du mélange est formé de sulfate de soude, de carbonate de soude, d'eau, ainsi que de matières terreuses.

Quant à la troisième variété, elle est rejetée sur le sol et se purifie à peu près d'elle-même. Quand une pluie survient, l'efflorescence disparaît, et la dissolution s'infiltre dans le sol poreux; le beau temps revenu, le sel reparaît après avoir abandonné dans le sol la majeure partie de ses impuretés.

La vallée de Pougah est affermée pour la somme de 750 roupies, soit 1900 francs.

Une fois récolté, le borax est séché à l'air, puis emballé dans de petites besaces faites en général avec une étoffe de laine forte; 36 000 moutons ou chèvres sont employés au transport du sel; trois de ces animaux servent à porter 40 kilogrammes. Les moutons et les chèvres sont les seuls animaux qui puissent suivre la route extrêmement difficile, seule issue de la vallée. On ne pourrait employer des yaks aux transports qu'à la condition de construire d'abord trois ponts.

En présence de la difficulté du transport, il y aurait tout avantage à purifier le sel, autant que possible, dans la vallée même. L'absence de combustible rend cependant bien difficile cette purification, que l'on parviendrait peut-être à réaliser à l'aide de la chaleur des sources thermales.

Une grande quantité de borax est perdue en route par suite des pluies qui assaillent les caravanes, et il serait plus avantageux, n'étaient les difficultés du transport, de l'emballer dans des fûts hermétiquement fermés.

L'exploitation dont la vallée de Pougah est actuellement l'objet est bien loin de s'épuiser. M. Marcadieu pense, d'après des essais qu'il a faits, qu'on activerait beaucoup l'efflorescence par des arrosages convenablement exécutés, et qu'on arriverait peut-être ainsi à faire plusieurs récoltes dans l'année.

Le borax est également exploité en Perse, au lac Ourmiah. La présence de *serpentines* et d'*euphotide*, à proximité des sources boratées, est un trait de ressemblance avec la Toscane. L'eau dont on extrait le sel n'en renferme moyennement qu'un demi pour 100.

Le borax brut de l'Inde nous arrive le plus souvent sous forme de cristaux que l'on a recouverts, pour éviter qu'ils ne s'effleurissent et ne tombent en poussière, d'un enduit d'argile, de chaux et de matière grasse. Cette enveloppe est onctueuse au toucher et exhale une odeur de savon due à la réaction de la soude sur la matière grasse.

## RAFFINAGE DU TINKAL.

C'était exclusivement à Venise que se faisait anciennement le raffinage du borax par des procédés tenus secrets. Puis cette opération fut pratiquée dans quelques ports de la Hollande.

L'industrie du raffinage fut importée à Paris par les frères Lécuyer. Dans les premiers temps, le petit volume et le peu de consistance des cristaux obtenus furent un obstacle sérieux à la vente du borax raffiné en France, et firent croire à l'influence de quelques corps particuliers sur la cristallisation. Il fallut, pour placer dans le commerce le nouveau produit, imiter la teinte brunâtre et l'emballage du borax hollandais, et émousser les angles des cristaux pour faire croire qu'ils avaient voyagé.

L'addition de chaux à la solution du borax, proposée par Fourcroy, a pour but de former avec la matière grasse qui sert à enrober les cristaux bruts, un savon calcaire insoluble.

On introduit le tinkal dans une cuve et on le recouvre de 8 à 10 centimètres d'eau, on laisse macérer et on brasse de temps en temps. Après 5 ou 6 heures on ajoute environ $\frac{1}{400}$ de chaux éteinte, on brasse de nouveau et on laisse reposer jusqu'au lendemain ; on enlève ensuite le borax au moyen d'un tamis, on agite de façon à froisser les cristaux et on met à égoutter. On transvase l'eau de lavage dans une nouvelle cuve où elle laisse déposer les matières étrangères et, lorsqu'elle est claire, au bout d'un quart d'heure, elle peut servir à un nouveau lavage des cristaux précédents, et ainsi jusqu'à ce que l'eau sorte des cuves sensiblement claire. On procède alors à un dernier lavage avec une nouvelle eau, mais employée cette fois en plus petite quantité.

Le borax ainsi lavé et égoutté doit être ensuite dissous dans deux parties et demie d'eau : on ajoute 1 kilogramme de chlorure de calcium par quintal de borax et on filtre dans une chausse. La dissolution est incolore : aussitôt que la filtration est terminée, on chauffe le liquide, et on concentre jusqu'à 18° ou 20° de l'aréomètre. On fait cristalliser dans des vases en bois blanc ou en plomb de forme conique. (Robiquet et Marchand, *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), VIII, p. 359.)

Les lavages à l'eau froide ne causent pas de grandes pertes, car ils n'entraînent que de la matière savonneuse, du sulfate de soude et du chlorure de sodium et une très petite quantité de borax. On pourrait craindre cependant qu'il n'y ait perte d'acide borique par suite de la formation de borate de chaux insoluble.

Aussi la soude a-t-elle été substituée à la chaux. Le tinkal pulvérisé est introduit dans des tonneaux à fond percé de trous et on y verse une dissolution de soude caustique de densité 1,034, jusqu'à ce que le liquide s'écoule incolore. On laisse égoutter, on dissout dans l'eau, on ajoute 12 pour 100 de soude, on filtre et on évapore jusqu'à ce que la dissolution marque 20° Baumé.

Clouet a proposé un procédé de purification du tinkal tout différent des précédents. On mélange le tinkal broyé avec 10 pour 100 de salpêtre du Chili, et on calcine dans une chaudière en fonte. On traite par l'eau le résidu charbonneux de cette calcination, on filtre et on fait cristalliser.

Quant aux conditions dans lesquelles doivent s'effectuer ces cristallisations nous pouvons nous reporter à ce qui a été dit du borax artificiel obtenu à l'aide de l'acide borique de la Toscane. Il est préférable, lorsqu'on tient à la pureté du produit, d'obtenir une cristallisation rapide en petits grains : ces derniers renferment moins de sulfates alcalins que les gros cristaux.

---

## BORAX DE L'AMÉRIQUE DU NORD

En 1854, MM. Weatsch et Trask constataient la présence de borate de soude dans les eaux de certaines sources thermales des montagnes Rocheuses, dans la Californie et le Nevada. Peu de temps après un chasseur découvrait sur les bords d'un lac de ces régions volcaniques des cristaux de borax.

Le lac de borax (Borax-Lake) est situé dans une petite péninsule de la Californie, au nord de San-Francisco, dans le Népathal. C'est le cratère d'un ancien volcan ; sa surface peut avoir cent hectares, et il communique avec un lac de plus grande étendue (Clear-Lake, lac des Eaux-Claires), dont il est séparé par une masse éruptive d'obsidienne.

Les cristaux de borax sont disposés dans un lit de boue qui occupe le fond de la lagune; la vase, jusqu'à 3 mètres au-dessous de la surface, contient des matières salines renfermant 15 p. de borax, 28 p. de carbonate de soude et 8,25 p. de sel; à 20 mètres de profondeur cette boue contient encore 3,5 p. 100 de borax. Pour l'exploiter, il suffit de draguer ces boues ; à cet effet, on immerge dans l'eau du lac des caisses de fer, on épuise l'eau à l'aide de pompes, et on retire la lave formant le fond; des ouvriers chinois séparent les cristaux. Quant aux boues, on les fait sécher au soleil, on les concasse et on les sèche à la vapeur. On dissout le borax, on le fait cristalliser et on purifie par une seconde cristallisation.

La quantité de borax qu'on retire du lac est d'environ 500 tonnes par an, mais dans les traitements successifs une moitié environ du minerai est perdue. Les eaux mères de purification du borax renferment d'assez fortes proportions de carbonate de soude et du sel marin. Cette exploitation a été pendant quelques années très prospère, mais elle a dû être abandonnée lorsque, à la suite de la découverte d'autres gisements plus importants et d'une exploitation plus facile, le prix du borax fut descendu à 800 francs la tonne.

Le lac de borax est à 42 milles de Callistoga, où sont des sources thermales sulfureuses. Toute la région est volcanique; non loin du lac sont des geysers et des *offio i* analogues à ceux de la Toscane, et la formation du borax peut être attribuée

ici, comme au Tibet, à la réaction sur le carbonate de soude des lacs et sources salés, de l'acide borique entraîné par la vapeur d'eau et les gaz divers d'origine volcanique.

Le Borax-Lake n'est pas le seul gisement de borax qui ait été ou soit exploité dans ces régions volcaniques des Cordillières des Andes. En 1868 on découvrait du borax à Kogtown et dans d'autres parties du Névada et de la Californie méridionale, à Colombus, à Teal Marsh, à Fish-Lake.

D'importants gisements de borax ont été découverts plus récemment (1874), dans la Californie méridionale, par M. A. Robottom de Birmingham. Ces gisements, d'une grande étendue, sont des lacs desséchés, dont le lit, sur une étendue de 15 milles en longueur, 6 milles en largeur et sur une épaisseur de 6 à 8 pieds, est formé de cristaux salins. Le borax y est mélangé au sulfate de soude, au sel marin et au borate de chaux. Transporté par chemin de fer au port de Los Angelos, il est en grande partie expédié en Angleterre.

A Colombus et dans le district de Slate Range, l'exploitation est très pénible et quelques-unes des exploitations que l'on a tentées tout d'abord dans ces régions n'ont pas tardé à prendre fin. Le pays est absolument aride et inhabité; le combustible est rare et tout le matériel d'exploitation doit être apporté de San-Francisco, à grands frais. Tout manque, jusqu'à l'eau potable ; le froid, excessif en hiver, gêne le travail ; en été, au contraire, une chaleur torride gêne les cristallisations. Aussi, la main-d'œuvre est-elle fort chère, et les ouvriers, malgré des salaires très élevés, consentent difficilement à s'exiler dans ces régions inhospitalières.

Comme au Tibet, le borax vient s'effleurir à la surface du sol en petits cristaux ressemblant à de la neige bien sèche, et la couche atteint parfois 30 centimètres d'épaisseur. On l'enlève à la pelle, qui doit être tranchante sur ses bords pour couper les herbes qui poussent abondamment sur le sol. Ce sel a un goût légèrement sucré que le raffinage fait disparaître.

Pour le purifier, on opère de la manière suivante (E. Durand, *Société d'encouragement*, 9 février 1877) :

De grandes cuves en bois, de 14 mètres cubes de capacité, renferment de l'eau qu'un courant de vapeur porte à l'ébullition. On projette le sel brut dans le liquide jusqu'à ce que la dissolution marque 28° à l'aréomètre. On sépare ainsi de la boue, du sable, des fragments de borate de chaux, et des herbes qui viennent flotter à la surface et qu'on enlève. La dissolution, convenablement concentrée et aussi claire que possible, s'écoule dans des cristallisoirs, ou grandes cuves de 3 mètres sur 1 mètre et 2 mètres de hauteur.

Dans les cristallisoirs le liquide se refroidit lentement jusqu'à 25°, ce qui exige 6 à 10 jours. Lorsque la température descend au-dessous de 28°, on surveille la cristallisation pour enlever les eaux mères avant que le sulfate de soude ne se dépose. Les boues s'écoulent avec les eaux mères ; elles contiennent des cristaux octaédriques de borax, que l'on trie, qu'on lave avec les eaux mères d'une cuve suivante et qu'on met de côté pour le raffinage.

Au fond des cristallisoirs s'est déposée une couche de borax de $0^m,15$ environ qu'on enlève à la pioche. Le sel est mis à sécher et, au bout de 4 ou 5 jours, il est mis en sac de 75 kilogrammes. Les cristaux sont de deux sortes : les cristaux octaédriques se sont déposés en premier, et ils ont été recouverts par des cristaux prismatiques.

Afin d'économiser la main-d'œuvre, on n'exploite que les matières salines renfermant plus de 50 pour 100 de borax, et les méthodes d'exploitation sont tellement grossières que l'on ne recueille que 30 pour 100 de la quantité que contiennent les sels qu'on exploite. Le borax est, dans ces régions, tellement abondant que l'on peut sans inconvénient ne traiter que les matières riches, et se contenter de ce faible rendement. Le transport du borax, de Colombus en Europe, élève le prix de cette substance d'environ 350 francs, et depuis que le prix du borax s'est abaissé à 800 francs la tonne, les prix de revient ne sont plus assez rémunérateurs. La Société qui exploite les lagunes de Colombus et de Fish-Lake occupe une superficie de 12 000 hectares ; elle exploite également le borate de chaux qui se rencontre à la surface ou à une faible profondeur au-dessous.

La Californie a exporté en 1865 du borax pour une valeur de 200 000 francs, et pendant les 9 premiers mois de 1866 pour une valeur de 210 000 francs. Ces exportations eussent été bien plus considérables si les conditions économiques du traitement dans le Nevada eussent été plus avantageuses. Elles ont suffi cependant à arrêter l'importation du borax aux Etats-Unis.

---

## BORATE DE CHAUX ET BORONATROCALCITE DE L'AMÉRIQUE

Hayes avait signalé la présence dans le sud du Pérou, dans la Pampa del Tomarugal (province de Tarapaca), d'un borate de chaux qui a été désigné sous le nom de *Hayesine*. Mais, à l'époque de sa découverte, cette substance était peu abondante, et on ne prévoyait pas qu'elle pût avoir aucune importance industrielle. L'exploitation des gisements de salpêtre de l'Amérique du Sud a amené, en 1850, la découverte d'une matière beaucoup plus abondante, riche en acide borique, paraissant êre un borate double de chaux et de soude hydraté, la boronatrocalcite (hydroboracite, hydroborocalcite), connue dans le commerce sous le nom de *tiza*.

Sur les côtes de l'océan Pacifique, entre 19° et 24° de latitude sud et 68° et 70° de longitude occidentale, s'étendent de vastes régions désertes sans vie et sans végétation, des pampas où l'on exploite depuis une soixantaine d'années le nitrate de soude naturel ou *caliche*. Les principaux centres de ces exploitations sont dans la province de Tarapaca (Pérou) et dans le désert d'Atacama (Bolivie). Les dépôts de nitrate de soude sont intimement liés à des *salares* gisements de sel très étendus et qui peuvent être comparés, pour leur importance, à nos amas de sel gemme d'Europe, et à des gisements de borate de chaux et de boronatrocalcite. C'est principalement à l'est des dépôts salpêtriers, dans les parties les plus élevées de la région, que se rencontrent les rognons de borate.

Sous une croûte mince formée de chaux, de terre et de sel, on rencontre un sable argileux, blanchâtre, dans lequel se trouvent disséminés les rognons ou nodules, gris ou jaunâtres, de la boronatrocalcite, que les ouvriers désignent sous le nom de *papas* (pommes de terre). La grosseur de ces nodules varie de celle d'une noisette à celle d'un œuf, et leur poids est compris entre 5 et 35 grammes. L'exploitation, étant donnée la nature friable du terrain, est des plus simples ; on désagrège les terrains à la herse et on enlève les nodules à la bêche.

Ces gisements sont exploités depuis quelques années et l'on exporte le borate en Angleterre, où se fait le traitement ; c'est la vallée d'Ascotan qui a fourni jusqu'en 1876 la presque totalité de ces exportations. L'exploitation en serait cependant facile ; le borate de chaux pulvérisé, chauffé avec une dissolution de carbonate de soude, laisse déposer par refroidissement du borax quand la concentration atteint 22° B. Quant au carbonate de soude, il serait facile de l'obtenir sur place par la déflagration du *caliche* avec du charbon. (Voy. L'Olivier, *Ann. de chim. et de phys.* (5), VII, p. 289).

L'analyse d'échantillons de tiza de différentes provenances a donné des résultats très divers et l'on est pas fixé sur la constitution chimique de ces substances.

Le tableau suivant renferme les analyses faites par divers auteurs d'échantillons de tiza.

| | TIZA DE L'AMÉRIQUE DU SUD | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Acide borique. . . . . | 49,50 | 45,66 | 12,11 | 30,18 | 44,74 | 46,46 | 34,71 | 40.10 | 44,38 |
| Chaux . . . . . . . . | 15,80 | 14,32 | 16,32 | 11,00 | 15,78 | 14,03 | 14,44 | 15,05 | 12,69 |
| Soude . . . . . . . . | 8,80 | 8,22 | 8,95 | 7,24 | 8,53 | 5,17 | 11,95 | 7,55 | 5,58 |
| Eau combinée. . . . . | 25,90 | 27,22 | 41,25 | 45,50 | 35,00 | 32,61 | 34,00 | 34,67 | 36,85 |
| Chlorure de sodium . . | » | 2,65 | 4,21 | 1,86 | 0,81 | 1,89 | » | 3,63 | 0,50 |
| Chlorure de calcium. . | » | » | » | » | » | » | » | » | » |
| Sulfate de chaux. . . . | » | » | » | » | » | » | » | » | » |
| Potasse. . . . . . . . | » | 0,51 | » | » | » | » | » | » | » |
| Chlore . . . . . . . . | » | » | » | » | » | » | 1,34 | » | » |
| Acide sulfurique. . . . | » | 1,10 | 10,66 | 1,72 | 0,34 | » | 1,10 | » | « |
| Silice . . . . . . . . | » | » | » | » | » | » | 0,60 | » | » |
| Sable . . . . . . . . | » | 0,32 | 8,00 | 2,50 | 2,90 | » | 2,00 | » | » |
| | 100,00 | 100,00 | 101,50 | 100,00 | 97,90 | 100,16 | 100,15 | 100,0[illegible] | 100,00 |

1. Ulex.
2. Allan Dick.
3. Salvétat.
4. Salvétat,
5. Salvétat.
6. Stein.
7. Phipson.
8. Kraut.
9. Lunge.

Indépendamment des matières indiquées au tableau précédent, on a signalé dans les tizas la présence de beaucoup d'autres substances qui ne s'y rencontrent qu'en très petites quantités : les acides phosphorique et azotique, l'iode et le brome, l'ammoniaque, la magnésie et l'alumine.

Il est très difficile, à l'inspection de ces analyses si différentes, d'établir, pour représenter la composition du tiza, une formule même approchée ; on a manifestement affaire ici à des mélanges très complexes. Kraut (*Arch für Pharm.*, LXII, p. 125) a essayé d'établir que toutes ces analyses se rapportent à un même minéral de formule $5BoO^3,2CaO,NaO + 15HO$ $2(CaO,2BoO^3)$ ou $(NaO,2BoB^3) + 15HO$ et que les différences de composition constatées par les analystes tiennent aux modes de dosage employés. Le dosage de l'acide borique et d'éléments si divers, présente en effet de sérieuses difficultés (ajoutons que l'acide borique est le plus souvent dosé par différence), et les modes différents de calcul adoptés par les auteurs pour le groupement des résultats bruts permettraient bien, en effet, d'expliquer quelques écarts des analyses ; mais quelques-unes d'entre elles présentent des écarts tels, qu'à moins d'admettre que l'on a eu affaire à des matières très impures, il est impossible de les rapporter à un même type.

Pour Lunge (*Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXVIII, p. 51), et d'autres analystes qui considèrent la soude comme faisant partie intégrante de la combinaison, la composition des substances désignées sous le nom de tiza serait représentée par des formules très diverses. Quelques-unes d'entre elles sont peu admissibles, d'autres présentent de si petites différences qu'elles pourraient être sensiblement confondues :

| | |
|---|---|
| $5BoO^3,2CaO, NaO + 15HO$ | (Kraut). |
| $8BoO^3,3CaO, NaO + 22HO$ | (Stein). |
| $5BoO^3,2CaO, NaO + 10HO$ | (Lecanu, Ulex). |
| $4BoO^3,2CaO, NaO + 16HO$ | (Phipson). |
| $14BoO^3,5CaO,2NaO + 42HO$ | (Lunge). |

Ou, en mettant en évidence une petite quantité de magnésie :

$$2(NaO,2BoO^3) + 5\left(\begin{matrix}CaO\\MgO\end{matrix}\right\} 2BoO^3\Big) + 42HO.$$

D'après Rammelsberg, la composition de la boronatrocalcite serait représentée par la formule

$$NaO,2BoO^3 + 2(CaO,2BoO^3) + 18HO,$$

formule qui ne diffère de celle qui a été adoptée par Kraut que par la proportion d'eau.

A quel titre l'eau entre-t-elle dans la constitution des divers échantillons du tiza? Il est bien difficile de le déterminer, et il devient dès lors impossible d'établir les formules précises et de fixer les types de borates auxquels ils se rapportent.

Sous l'action de la chaleur, le tiza abandonne son eau de combinaison ; la perte est :

| | | |
|---|---|---|
| | 7,5 | pour 100 à 100° |
| | 19,25 | — de 100° à 200° |
| | 5,86 | — au-dessous de 200° |
| en tout : | 32,61 | pour 100 |

d'après Stein.

D'après Kraut, la perte totale serait de 34,8 pour 100, tandis que Lunge a obtenu 36,85.

La boronatrocalcite n'est pas soluble entièrement dans l'eau, même bouillante, mais elle subit au contact de ce liquide une décomposition partielle; une partie de la soude se sépare et la composition du résidu dépend de la température de l'eau et probablement de la durée des lavages.

Kraut (*Archiv. Pharm.* (2), CXII, p. 33) a observé que l'eau bouillante, après le traitement du tiza, laissait déposer des cristaux de composition $3BoO^3,2CaO + 6HO$. Lecanu (*J. Pharm.* (3), XXIV, p. 21) a obtenu par cette même réaction des cristaux de Hayésine $CaO,2BoO^3 + 4H^2O^2$.

Si l'on se reporte à ce que nous avons dit plus haut des borates obtenus par voie humide, par double décomposition entre le borate de soude et les solutions métalliques et de leur décomposition par les eaux de lavage, on restera convaincu que les diverses matières désignées sous le nom de tiza présentent tous les caractères de ces précipités qui changent de composition suivant la composition des liquides au sein desquels ils prennent naissance, la température à laquelle ils se sont formés, et que ce sont des borates doubles ou des produits intermédiaires de décomposition.

On rapproche des tizas de l'Amérique du Sud un minéral rapporté de la côte ouest d'Afrique, et connu sous le nom de *Rhodizite*. Il contient, d'après Kletzinski :

| | |
|---|---|
| Acide borique | 36,91 |
| Chaux | 14,02 |
| Soude | 10,13 |
| Eau combinée | 37,40 |
| Chlore | 1,33 |
| Acide sulfurique | 0,50 |
| | 100,29 |

M. Thierciclin, qui a examiné des échantillons de borate de chaux de la grande pampa de Tamarugal, n'envisage pas la soude comme faisant partie intégrante de la combinaison. (*Bull. de la Soc. chim.*, XII, p. 387.)

Les morceaux, dont le poids varie de 40 à 50 grammes, sont arrondis, blancs; leur cassure est brillante, nacrée, et présente une cristallisation lamelleuse rappelant l'acide borique. La matière est pénétrée de cristaux de glaubérite en petits prismes à reflets jaunâtres. L'analyse accuse, en effet, la présence d'une forte proportion d'acide sulfurique :

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Acide borique | 16,42 | 17,67 | 25,40 |
| Chaux | 15,15 | 13,29 | 17,56 |
| Soude | 7,75 | 6,89 | 6,97 |
| Acide sulfurique | 21,56 | 17,80 | 18,00 |
| Eau | 20,15 | 28,74 | 28,78 |
| Chlorure de sodium | 4,00 | 1,95 | 5,57 |
| Alumine et fer | 4,31 | 5,10 | » |
| Partie insoluble, silice | 10,42 | 8,37 | 0,14 |
| | 99,76 | 99,81 | 100,22 |

Ces analyses se rapprochent, surtout par la forte proportion d'acide sulfurique qu'elles accusent, d'une analyse donnée par M. Salvétat (analyse 3 du tableau ci-dessus). Les deux premières analyses ont porté sur deux échantillons commerciaux ; la dernière sur des nodules choisis, plus purs, débarrassés autant que possible de la glaubérite et de la terre.

La présence de la soude peut être attribuée à la glaubérite qui a pris naissance en même temps qu'un borate de chaux, et cette substance se rencontre d'ailleurs à peu près partout dans la province.

Quant au borate, ce serait un biborate de chaux à 8 équivalents d'eau :

$$2BoO^3,CaO + 8HO,$$

dont la composition centésimale serait :

| | |
|---|---|
| Acide borique . . . . . . . . . . . . . . | 41,18 |
| Chaux . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 16,47 |
| Eau . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 42,35 |
| | 100,00 |

Ce n'est pas d'ailleurs le seul borate de chaux dont la présence puisse être admise dans les borates bruts du Pérou.

Un borate de chaux de l'Amérique du Sud, analysé par Reichardt, a présenté la composition suivante :

| | | |
|---|---|---|
| Acide borique. . . . . . . . . . . . | 52,26 | 50,69 |
| Chaux. . . . . . . . . . . . . . . . | 10,44 | 10,39 |
| Eau combinée. . . . . . . . . . . . | 34,88 | 34,54 |
| Chlorure de calcium . . . . . . . . | 1,47 | 1,89 |
| Sulfate de chaux . . . . . . . . . . | 0,91 | 1,82 |
| Sable (terre) . . . . . . . . . . . . | » | 0,67 |
| | 99,96 | 100,00 |

Ces proportions diffèrent peu de celles qui caractériseraient un borate de chaux de formule :

$$CaO,4BoO^3,12HO,$$

dont la composition en centièmes serait :

| | |
|---|---|
| Acide borique . . . . . . . . . . . . . | 50,72 |
| Chaux . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 10,14 |
| Eau . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 39,14 |
| | 100,00 |

Nous rappellerons que ce borate de chaux a été obtenu à l'état cristallin par M. Ditte (p. 35).

Le borate de chaux a été rencontré également dans l'Amérique du Nord, dans les États de Californie et du Nevada, disséminé en fragments de grosseur variable, dans les borax bruts.

Dans l'État de Nevada, particulièrement, le borate de chaux est l'objet d'une fort importante exploitation. Dans la partie Nord-Ouest de cet État, à proximité du Central Pacifique Railway, à 4500 pieds au-dessus du niveau de la mer, sont les sources chaudes de Hotsprings. Le sol est dénudé, nulle trace de végétation; on ne trouve sur le sol que des laves et du sable, et des efflorescences blanches de sel marin et de sel de Glauber. Dans le sable de certaines vallées de ces montagnes, le boronatrocalcile se rencontre en fragments d'une grande blancheur que l'on désigne dans le pays sous le nom de *balles de coton*. — La quantité de boronatrocalcite que l'on trouve dans ces régions est telle, qu'elle suffirait à une exploitation grandiose pendant vingt-cinq ans au moins, correspondant à une production de plus de 20 000 tonnes de borax.

Le borate de chaux est plus abondant encore dans les falaises de l'Orégon, mais il y est inclus en fragments trop petits et l'exploitation est trop pénible pour être fructueuse.

*Traitement du tiza.* — Diverses méthodes de traitement du tiza ont été proposées et n'ont fourni en général que des résultats peu satisfaisants.

La décomposition par l'acide sulfurique en présence du sulfate d'ammoniaque présente cet inconvénient qu'il se forme du sulfate de chaux qui recouvre la matière non encore attaquée d'un enduit insoluble et la préserve contre l'action de l'acide.

Quant à la transformation en borax par la soude, soit par voie sèche, soit par voie humide, elle est toujours incomplète et paraît avoir été abandonnée.

Le procédé qui paraît donner les meilleurs résultats est celui qui a été proposé par M. Lunge (*Dingler's Polytech. Journ.*, CLXXXI, p. 370; *Bull. de la Soc. chim.*, VI, p. 347).

On pulvérise le minerai et on le sépare de sa gangue et des matières étrangères qui l'accompagnent, par lixiviation; les matières qui constituent l'enveloppe des nodules, plus lourdes, se déposent les premières et se séparent nettement du minerai proprement dit qui, dans les nodules, occupe la partie centrale. On introduit la poudre ainsi purifiée dans des bacs en plomb avec de l'acide chlorhydrique étendu d'eau (3 parties de minerai pour 2 d'acide chlorhydrique et 6 parties d'eau), puis on porte à l'ébullition, en ayant soin de remplacer l'eau à mesure qu'elle s'évapore, et cela jusqu'à ce que la dissolution soit complète. On siphonne, pour séparer le liquide d'un faible résidu insoluble et on abandonne à la cristallisation. La presque totalité de l'acide borique se dépose et il reste une solution légèrement chlorhydrique de chlorures de calcium et de sodium.

Les cristaux sont essorés ou pressés, lavés à l'eau pure et essorés de nouveau. L'acide borique qui reste dans les eaux mères est en trop petite quantité pour qu'il y ait intérêt à l'en extraire.

M. Gutzkow a indiqué un mode de traitement de la boronatrocalcite du Nevada (Amérique du Nord) différent des précédents (*Chem. Centralblatt*, V, p. 66; *Bull. de la Soc. chim.*, XXI, p. 471).

Le minéral pulvérisé est additionné d'acide sulfurique dans des vases en plomb, et on évapore jusqu'à consistance de bouillie épaisse. Cette bouillie se dessèche par refroidissement. On l'introduit alors dans des cylindres en fonte qu'on porte

au rouge et l'on volatilise l'acide borique dans un courant de vapeur d'eau. L'acide vient se condenser dans des caisses doublées de plomb. Afin de se débarrasser de l'excès d'acide sulfurique, les vapeurs traversent une colonne de coke portée au rouge, qui réduit l'acide sulfurique à l'état d'acide sulfureux.

---

# BORATE DE CHAUX D'ASIE MINEURE

L'ancienne Mysie, sur le sol de laquelle se trouvent les gisements de borate de chaux, est aujourd'hui la province turque de Khaudavendighiar ou de Brousse. A l'ouest du massif de l'Olympe, court du sud au nord une grande vallée creusée dans le terrain tertiaire inférieur marin (fig. 077). Dans cette vallée coule le Souzourlou, le Rhyndacus des anciens, qui se jette dans la mer de Marmara. C'est à cent kilomètres de l'embouchure du Souzourlou, en remontant le fleuve, que débouche, sur la rive gauche, un peu au-dessus du village de Souzourlou, une petite vallée nommée Sultan-Tchaïr, dans laquelle se trouvent les gisements de borate de chaux.

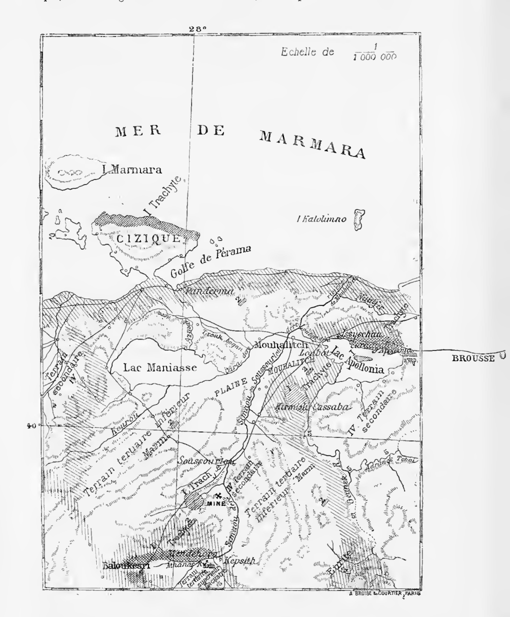
Sur le versant droit de cette vallée apparaissent, au milieu des calcaires qui les entourent, des cônes de gypse de 15 à 30 mètres de hauteur. Cette forme conique, assez ordinaire aux gypses d'origine épigénique, est généralement attribuée au gonflement produit par des vapeurs sulfureuses qui ont dû pénétrer des bancs du calcaire.

A Sultan-Tchaïr, l'origine épigénique du gypse boraté n'est pas douteuse ; car de tous côtés on voit émerger le trachyte dans la contrée.

Le borate de chaux est disséminé en rognons dans le gypse, à un même niveau, sur quelques mètres d'épaisseur, circulairement autour du centre de soulèvement. Ces rognons varient de la grosseur d'une tête d'épingle à celle d'une tête d'homme et plus. Le banc de gypse a 35 mètres environ d'épaisseur, le borate de chaux est blanc et se distingue facilement du gypse, qui généralement est noir ; mais le borate se trouve aussi dans des gypses blancs avec lesquels il est aisé de le confondre.

Quant à l'origine du borate de chaux en forme de boules ou rognons plus ou moins anguleux, au milieu du banc de gypse, il est naturel de penser que des vapeurs boratées ont pu d'abord pénétrer et décomposer un banc de calcaire ; postérieurement des vapeurs, plus spécialement sulfureuses, ont pu bouleverser le borate de chaux formé, le décomposer en partie et répartir ses débris, sous forme de rognons plus ou moins anguleux, dans le sulfate de chaux : on peut expliquer aussi pourquoi, sur les confins du gisement, on trouve beaucoup d'aragonite disposée circulairement autour de l'axe du cône de soulèvement et sur un même morceau. On trouve même des morceaux roulés de borate de chaux, enfermés dans une cristallisation d'aragonite. Cela s'explique. L'acide carbonique, qui a dû se

dégager lorsque le carbonate de chaux a été décomposé par les vapeurs sulfureuses et boraciques, a dû à son tour aider à dissoudre le calcaire voisin qui n'était pas attaqué, et des rognons de borate de chaux, roulés par des eaux bouillantes sur




les confins du gisement, ont pu se trouver emprisonnés dans une cristallisation de calcaire, laquelle en ces conditions a dû prendre la forme d'aragonite, ainsi qu'on le voit dans un échantillon offert à l'Ecole des Mines par M. Desmazures.

Ces explications reportent naturellement la pensée vers les *soffioni* de la Toscane, et on doit supposer que la formation du borate de chaux de l'Asie Mineure résulte de l'action de *soffioni* dont la vie a cessé. N'est-il pas vraisemblable en effet que, si le phènomène des *soffioni* toscans venait à cesser, si le sol mouvant des *lagoni* venait à se consolider, on arriverait, par des puits creusés sur ces emplacements, à des bancs de sulfate de chaux imprégnés tout au moins de borate de chaux ?

Le borate de chaux d'Asie Mineure constitue une espèce minéralogique entièrement nouvelle dont la composition serait représentée, suivant les analyses de M. Pisani, par la formule :

$$3CaO,4BoO^3+6HO.$$

Ce minéral contient, en effet :

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| Chaux. . . . . . | 32,0 | 30,2 |
| Acide borique. . | 50,1 | 50,4 |
| Ean . . . . . . | 17,9 | 19,4 |
| | 100,0 | 100,0 |

Le borate est blanc de lait; il présente une structure microcristalline, une cassure conchoïdale, translucide.

Sa densité est 2,48.

Il donne de l'eau dans le tube, s'exfolie et fond au chalumeau, en bouillonnant en un émail bulleux qui cristallise par refroidissement. La flamme est colorée en vert.

Il est soluble dans l'acide chlorhydrique. La solution précipite par l'ammoniaque.

*Traitement du borate de chaux.* — On peut le traiter soit par l'acide sulfurique, soit par l'acide chlorhydrique à chaud, dans un bac en plomb, pour en extraire industriellement l'acide borique.

Pour obtenir le borax, il ne reste qu'à traiter l'acide borique par le carbonate de soude.

Quant à la décomposition du borate de chaux lui-même par le carbonate de soude, elle peut s'opérer directement comme tous les auteurs l'ont indiqué depuis longtemps les uns après les autres, d'après Payen. Seulement, il importe de remarquer que cette réaction n'est jamais assez complète pour être employée industriellement et elle est plus compliquée qu'elle ne paraît à première vue.

Et, en effet, chaque nature de borate de chaux exige un traitement spécial pour que sa décomposition soit complète. Ainsi, pour le borate de chaux d'Asie Mineure, voici la suite des réactions qu'il faut accomplir.

Le minerai étant

$$3CaO,4BoO^3+6HO,$$

si l'on ajoute

$$3NaO,3CO^2,$$

on obtient

$$3(CaO,CO^2)+NaO,2BoO^3+2(NaO,BoO^3).$$

Le corps $NaO,2BoO^3$, c'est le borax ; mais $NaO,BoO^3$ est un borate simple, excessivement soluble et qui ne cristallise pas. Pour le faire cristalliser, il faut donc ou y ajouter de l'acide borique ou le décomposer par l'acide carbonique qui reconstitue du carbonate de soude et laisse libre le borax $NaO,2BoO^3$.

On pourrait aussi décomposer le borate de chaux par le bicarbonate de soude.

Théoriquement, ces réactions sont simples. Pratiquement, elles nécessitent des broyages, des lavages, des filtrages et un travail d'eaux mères qui exigent une série de machines ne pouvant s'appliquer qu'à une grande industrie.

Voici en résumé la série des opérations par lesquelles M. Desmazures fait passer le borate de chaux pour le transformer en borax dans son usine de Maisons-Laffitte.

Le borate de chaux est broyé et pulvérisé; puis il est tamisé au tamis de 70. Cette poudre est montée mécaniquement dans une grande cuve de 14 mètres de capacité, — dite cuve de décomposition, — où l'on a déjà déposé la liqueur de décomposition de l'opération précédente, additionnée de la quantité de soude voulue pour accomplir la réaction. Le tout est chauffé avec un serpentin barboteur et vivement agité. La décomposition est faite en 3 heures ; on laisse reposer 24 heures.

Au bout de 24 heures, la liqueur claire qui surnage sur le carbonate de chaux précipité est soutirée, filtrée et envoyée par un monte-jus dans une grande cuve de 14 mètres de capacité, dite cuve de carbonatation ; puis on refoule dans la cuve de carbonatation de l'acide carbonique, produit comme on le verra plus loin.

Le borax précipité par cette opération et la liqueur qui se trouve dans la cuve de carbonatation sont ensuite envoyés par un monte-jus sur un filtre où se dépose le borax en poudre.

La liqueur qui passe au travers du filtre constitue la liqueur de décomposition : elle est renvoyée à la cuve pour servir à une nouvelle opération.

Quant au borax resté sur le filtre, il est rejeté dans une cuve de dissolution où il est additionné d'eaux mères et de refontes, pour que la dissolution atteigne 21° à 22° Baumé. Lorsque la dissolution est complète, on la laisse reposer et on la coule dans un cristallisoir de 12 mètres cubes de capacité. Au bout de 20 à 30 jours, selon la saison, on soutire la liqueur du cristallisoir, et on détache au burin et au marteau les cristaux de borax destinés au commerce.

Tout le minerai ne peut pas être traité par ce procédé, qui exige une pureté aussi grande que possible : il faut qu'il soit dépouillé de sa gangue de sulfate de chaux. Autrement, on le comprend, le sulfate de chaux serait attaqué dans la cuve de décomposition par le carbonate de soude qui se trouverait transformé en pure perte en sulfate de soude.

Il faut donc traiter les minerais impurs d'une autre manière, par l'acide chlorhydrique, par exemple. On obtient ainsi de l'acide borique et du chlorure de calcium. Cet acide borique, cristallisé et séparé du chlorure de calcium, est alors traité par le carbonate de soude. L'acide carbonique qui se dégage pendant cette opération est précisément celui qui est refoulé dans la cuve de carbonatation pour convertir le borate simple en borate double, ainsi qu'il a été expliqué plus haut dans la formule de la réaction.

Telle est la série des procédés — on pourrait dire *élégants* — sur lesquels s'est fondée l'importante industrie dont M. Desmazures a doté notre pays.

Récemment encore, un perfectionnement notable a été introduit dans l'usine de Maisons-Laffitte : il n'est pas hors de propos de le signaler, parce qu'il peut trouver fréquemment son application dans d'autres industries.

L'acide chlorhydrique du commerce est malheureusement assez impur, et il contient, entre autres impuretés, une certaine quantité d'acide sulfurique. Dans l'industrie qui nous occupe, cet acide sulfurique a l'inconvénient de convertir le borate de chaux en sulfate de chaux, qui forme avec la gangue du minerai un dépôt boueux au fond des cuves de décomposition. Ce dépôt, difficile à laver, est un véritable embarras et il entraîne une certaine quantité d'acide borique en pure perte. D'un autre côté, le chlorure de calcium est également un résidu embarrassant.

On a combiné à l'usine Desmazures une série d'appareils qui permettent de retirer du chlorure de calcium traité par l'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique parfaitement pur et du sulfate de chaux parfaitement pur aussi. Ce sulfate de chaux se vend aisément pour être utilisé dans diverses industries, celle de la papeterie entre autres.

Cette notice historique et scientifique sur les borates de chaux de l'Asie Mineure serait incomplète, si l'on ne consignait ici le souvenir et le nom de H. Sainte-Claire Deville. Initié à la précieuse découverte de M. Desmazures, notre grand chimiste a secondé de toutes ses forces et de ses lumières la création d'une industrie qui devait être si féconde pour la France. C'est grâce aux relations étendues de H. Sainte-Claire Deville, que M. Desmazures put obtenir, en 1866, de la Sublime Porte la concession des gisements de borate de chaux qu'il exploite encore aujourd'hui. C'est un titre de plus pour ce savant illustre à la reconnaissance de notre pays dont il a tant enrichi l'industrie par ses travaux et ses découvertes : on ne peut que féliciter M. Desmazures de l'avoir révélé et de le signaler à l'attention du monde savant.

---

## BORACITE-STASSFURTITE

La boracite $2(3MgO,4BoO^3) + MgCl$ est trop peu abondante pour être l'objet d'une exploitation industrielle. Mais il n'en est plus de même de la variété de boracite hydratée, que l'on rencontre dans les gisements salins de Stassfurt, que l'on distingue sous le nom de *stassfurtite*, et qui se rencontre assez abondamment dans la région supérieure de la série saline, région dite de la *Carnallite*. Elle est en nodules de grosseur variable, qui peuvent atteindre de très grandes dimensions.

Séchée à l'air, la stassfurtite contient 58,4 pour 100 d'acide borique. Elle doit être préalablement lavée, afin d'être débarrassée des sels qui l'imprègnent. Après lavage, elle donne de 61 à 63 pour 100 d'acide.

M. G. Krause (*Bulletin de la Soc. Chim.*, XXV, p. 478) a indiqué un mode de traitement industriel de la stassfurtite.

Le minerai broyé est introduit dans des auges en plomb et réduit en bouillie avec de l'eau ; on chauffe de façon à dissoudre les sels étrangers, on réitère ces lavages, en ayant soin de faire écouler les eaux à travers des toiles métalliques. On chauffe ensuite le minerai avec 300 kilogrammes d'eau et 150 kilogrammes d'acide chlorhydrique de densité 1,16 pour une charge de 105 kilogrammes de minerai. La solution acide décantée laisse déposer par le refroidissement l'acide borique cristallisé; on exprime les cristaux dans des toiles, on lave à l'eau et on sèche.

On peut obtenir directement le borax, en substituant à l'acide une solution de soude.

## ESSAI DE L'ACIDE BORIQUE ET DU BORAX

Pour déterminer la richesse commerciale de l'acide borique, Payen employait le procédé suivant.

En desséchant à 40° ou 45°, dans une étuve ou dans le vide, une prise d'essai, on détermine l'eau ; puis on dissout l'acide borique dans l'alcool; on pèse le résidu formé des sels étrangers qui accompagnent l'acide borique brut.

On pourrait transformer l'acide borique de la dissolution alcoolique en borate neutre, en ajoutant pour 2 équivalents d'acide borique 1 équivalent de soude caustique, bien pure. Le borate lavé à l'alcool et pesé indiquerait la quantité d'acide pur contenue dans l'acide commercial.

Pour l'essai du borax, Gay-Lussac a proposé une méthode très simple, fondée sur la différence de teinte que l'acide borique et l'acide sulfurique communiquent à la teinture de tournesol; nous savons en effet que l'acide borique colore la teinture en rouge vineux, tandis que l'acide sulfurique la colore en rouge pelure d'oignon.

On dissout à chaud 15 grammes de borax dans 50 centimètres cubes d'eau, on ajoute quelques gouttes de tournesol bleu, puis on verse goutte à goutte de l'acide sulfurique titré. Quand on approche de la saturation, on laisse refroidir, et on achève en versant goutte à goutte l'acide sulfurique. On retranche 3 gouttes de la quantité totale, l'expérience faite sur du borax pur ayant montré qu'il fallait cette quantité en excès pour arriver nettement au rouge vineux.

Cette méthode présente cependant cet inconvénient que le passage de la teinte rouge vineux au rouge pelure d'oignon est difficile à saisir. Il serait plus précis d'employer, comme matière colorante sensible, la tropéoline 00 ou l'orangé n° 3 Poirier, qui reste jaune en présence de l'acide borique et vire brusquement au rouge dès que l'acide sulfurique a saturé la base du borax. (A. Joly.)

Cette méthode d'essai par liqueurs titrées ne donne pas à proprement parler un dosage de l'acide borique.

On ne dose ainsi que la base alcaline combinée à l'acide borique, mais on déterminerait du même coup la base combinée à l'acide carbonique, si le borax renfermait un carbonate alcalin. Cette méthode ne peut s'appliquer en toute rigueur qu'à un composé défini dont on connaît déjà la formule.

Cette méthode est applicable à l'essai des borates de chaux dont on connaît la composition. M. Thiercelin, pour étudier les boronatrocalcites d'Amérique dans

lesquels il admettait que l'acide borique était uniquement combiné à la chaux, à l'état de biborate, la soude se trouvant tout entière à l'état de sulfate, a employé une méthode analogue.

L'acide chlorhydrique étendu ne dissout que le borate sans attaquer la glaubérite. Si l'on fait tomber, à l'aide d'une burette, de l'acide chlorhydrique d'un titre connu, dans un vase où l'on a placé une quantité déterminée de borate bien pulvérisé et délayé dans un peu d'eau bleuie avec de la teinture de tournesol, l'acide chlorhydrique rougira le tournesol dès qu'il aura décomposé tout le borate.

## STATISTIQUE

A l'heure où les gisements de borate de chaux d'Asie Mineure furent découverts, la spéculation avait depuis longtemps monopolisé l'industrie du borax en Angleterre. Les gisements d'Amérique, qui auraient pu suffire indéfiniment à tous les besoins de l'industrie, avaient été exploités sans succès : d'une part, les exploitants rencontraient souvent de grandes difficultés; d'autre part, les fabricants se heurtaient contre le monopole anglais qui, maître des gisements de Toscane, ruinait à coup sûr ses concurrents nouveaux, par des variations de prix aussi subites que violentes.

M. Desmazures parvint, cependant, à fonder sur les gisements d'Asie Mineure, une exploitation et une fabrication importantes. En peu d'années, les nombreuses industries françaises qui font usage du borax, la faïencerie, l'émaillage, le blanchissage, les toiles incombustibles, le savon, la soudure, la bougie, la fonte du cuivre, la conservation des denrées alimentaires, les siccatifs, la pharmacie, etc., furent affranchies du monopole anglais qui pesait depuis trente ans sur elles. Deux chiffres suffisent pour faire apprécier l'importance considérable du service rendu aux industriels français par la création en France de l'industrie du borax. Au temps du monopole, la tonne de borax s'est élevée souvent au prix de 3000 francs : en 1880, elle était descendue à 700 francs. Et peut-être ce prix s'abaissera-t-il encore : car le stock est considérable en Angleterre et la production peut dépasser de beaucoup la consommation du monde entier, laquelle est généralement évaluée de 5000 à 6000 tonnes. Si l'on place côte à côte le chiffre de la consommation et les chiffres maxima et minima de la tonne de borax, on arrive à ce résultat, qu'une économie annuelle de 14 millions de francs a pu être réalisée au profit des industriels qui emploient le borax, par suite de la mise en valeur des gisements de borate de chaux d'Asie Mineure.

La production annuelle du borax peut être répartie de la façon suivante :

| | | |
|---|---|---|
| Borax natif d'Amérique . . . . . . . . . | 1600 | tonnes. |
| Toscane . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 2000 | — |
| Borax de l'Inde . . . . . . . . . . . . . . | 600 | — |
| Borax d'Asie Mineure . . . . . . . . . . . | 1000 | — |

Nous extrayons du rapport de M. L. Troost sur les *Produits chimiques pour la Grande Industrie* (Exposition universelle de 1878, groupe V, classe 47, *les Produits chimiques et pharmaceutiques*, Paris, 1881, Imprimerie nationale) quelques

nombres qui, bien qu'incomplets, donnent cependant une idée de l'importance acquise par le commerce de l'acide borique, en France, dans ces dernières années :

| | | | 1875 | 1876 | 1877 | 1878 | 1879 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Acide borique. | | Importation. | 39.568$^k$ | 42.007$^k$ | 611.150$^k$ | 123.255$^k$ | 103.100$^k$ |
| | | Exportation. | 149.489$^k$ | 67.929$^k$ | 134.593$^k$ | 129.546$^k$ | 103.124$^k$ |
| Borax. Natif et artificiel | Brut | Importation. | 5.996$^k$ | 60$^k$ | 2.621$^k$ | 10.542$^k$ | 81$^k$ |
| | | Exportation. | 297.236$^k$ | 39.165$^k$ | 213.504$^k$ | 210.449$^k$ | 72.522$^k$ |
| | Mi-raffiné | Importation. | 94$^k$ | 114$^k$ | » | 4.096$^{fr}$ | » |
| | | Exportation. | » | 267$^k$ | 4.888$^k$ | » | 1.712$^k$ |
| Borax. Raffiné | | Importation. | 634.293$^{fr}$ | 427.412$^{fr}$ | 106.022$^{fr}$ | 102.293$^{fr}$ | 111.150$^{fr}$ |
| | | Exportation. | 81.122$^{fr}$ | 155.676$^{fr}$ | 190.155$^{fr}$ | 161.789$^{fr}$ | 138.500$^{fr}$ |
| Borate de chaux | | Importation. | 616.291$^k$ | 57.235$^k$ | » | » | » |
| | | Exportation. | 30$^k$ | 337.261$^k$ | 30.000$^k$ | 213$^k$ | 1.408$^k$ |

Le grand marché du borax est toujours en Angleterre, où arrivent les borax d'Amérique et l'acide borique ou le borax de Toscane. Partout, excepté en France, le commerce de l'acide borique est libre ; en France, au contraire, si l'acide borique n'est soumis qu'à des droits de douane très faibles, il n'en est pas de même du borax, qui est imposé lourdement à son entrée.

## ORIGINE DES DÉPOTS D'ACIDE BORIQUE

La première théorie formulée pour expliquer l'origine et le mode de formation de l'acide borique en Toscane est due à M. Dumas (1828).

S'appuyant sur ee que les gaz qui s'échappent des soffioni renferment de l'acide sulfhydrique, M. Dumas admettait l'existence dans l'intérieur du sol, à de grandes profondeurs, de dépôts de sulfure de bore. L'eau de la mer pénétrant au sein de ces dépôts déterminerait une réaction violente ; il en résulterait de l'acide borique, de l'hydrogène sulfuré et, par suite de l'élévation de la température, de la vapeur d'eau, de l'acide chlorhydrique provenant de la décomposition des chlorures terreux, et des sels ammoniacaux produits aux dépens des matières organiques ; aux dépens de l'oxygène de l'air dissous et, entraîné par les eaux de la mer, une grande partie de l'hydrogène sulfuré serait brûlée, formant de l'acide sulfurique qui, réagissant à son tour sur les earbonates et les chlorures alcalins ou alcalins terreux, donneraient de nouveaux dégagements gazeux et des dépôts de sulfate. Si la réaction se produit à peu de distance de masses calcaires, il en résultera du borate de chaux et un dégagement d'acide carbonique ; à une certaine distance, dans les fissures, l'acide borique pourra former des dépôts et si l'eau des lagoni descend jusque vers ce point, le liquide entraînera de l'acide borique dissous lorsque les gaz le refouleront à la surface.

Cette explication, toute ehimique, développée aussi par Payen (*Ann. de Chim. et de Phys.* (3), I, p. 247), n'est pas d'accord avec les faits géologiques. On n'a jamais signalé jusqu'ici la présence du sulfure de bore dans la nature, et son existence est peu probable, si l'on peut admettre en outre que l'eau de la mer pénètre dans

les fissures souterraines et détermine la réaction, cette explication peut paraître vraie pour la Toscane et la Californie, mais elle est inadmissible quand il s'agit de gisements aussi éloignés de la mer que le sont ceux du Tibet.

Bolley (*Ann. de Chimie Méd. Pharm.*, LXVIII, p. 122) admettait une décomposition du borax et des autres minéraux borifèrères (Boracite, Datholite, etc.) par une solution chaude de chlorure d'ammonium, d'où résultait une mise en liberté d'acide borique et un dégagement d'ammoniaque. Mais une réaction qui exigerait une si grande quantité de sel ammoniac est bien problématique; elle ne rend pas compte d'ailleurs de toutes les particularités du phénomène.

Warington (1854), Wöhler et H. Deville supposaient, pour expliquer la présence de l'ammoniaque dans les gaz des soffioni, la décomposition par l'eau de dépôts souterrains d'azoture de bore. Nous savons en effet que l'azoture de bore est décomposé à température élevée par la vapeur d'eau avec mise en liberté d'ammoniaque et formation d'acide borique.

Une explication plus simple et plus rationnelle de la présence de l'acide borique dans les fumerolles de la Toscane, et de la formation des autres gisements de borates, a été donnée par M. Dieulafait.

Nous avons vu que M. Dieulafait avait établi la présence constante et en quantité sensible, dans les eaux des mers, de l'acide borique. Cet acide se concentre dans les dernières eaux mères, en même temps que le chlorure de magnésium et, dans les dépôts que laissera l'évaporation de l'eau des mers, c'est à la partie supérieure de la série saline que l'on devra retrouver l'acide borique.

C'est ce que l'on remarque, en effet, dans les mines de sel de Stassfurt, où l'on rencontre les diverses couches salines dans l'ordre où elles se seraient déposées au fond de la mer; la boracite ou stassfurtite est à la partie supérieure des dépôts au milieu de sels déliquescents composés en grande partie de chlorure de magnésium.

Géologiquement, la position de l'acide borique en Toscane est dans des couches de formation relativement moderne, la formation tertiaire; c'est à travers l'horizon salifère des terrains tertiaires que sortent les soffioni. Les apports d'acide borique ne sont pas dus à des éruptions volcaniques, comme on l'a cru. Pendant longtemps l'Europe méridionale a été couverte de dégagements volcaniques qui ont fini par disparaître, ne laissant que çà et là des volcans et dans d'autres endroits des dégagements d'acide carbonique; mais, après la disparition des volcans, la chaleur interne a continué à être assez forte pour que l'eau provenant des infiltrations, au lieu de sortir à l'état de sources froides, soit portée à des températures plus ou moins élevées ou même transformée en vapeur. Cette vapeur agit de deux façons différentes sur les couches salines qu'elle rencontre: 1° chimiquement et 2° mécaniquement.

*Chimiquement*, en ce qu'elle se trouve décomposée en partie, au contact du chlorure de magnésium des dépôts salins qu'elle traverse; il se forme de l'acide chlorhydrique qui met en liberté l'acide borique des borates alcalins ou alcalino-terreux.

*Mécaniquement*, en ce que cet acide borique se trouve entraîné et amené à la surface par la vapeur d'eau non décomposée.

En résumé, d'après M. Dieulafait, les apports de l'acide borique à la surface

n'ont rien de volcanique. Ils proviennent de dépôts salifères de la Toscane, ayant pour origine la concentration des eaux des mers tertiaires, et sont amenés par des eaux atmosphériques s'infiltrant dans le sol et vaporisées par la chaleur des couches volcaniques sous-jacentes.

La même origine peut être attribuée à l'acide borique ou au borax formé par une réaction secondaire de l'acide borique des fumerolles sur le carbonate de soude des sources salines que l'on rencontre dans les régions volcaniques des montagnes Rocheuses de la Californie et du Névada.

Les lacs salés et les dépôts salins modernes proviennent également, soit directement, soit indirectement, des mers anciennes, que ce soient ces portions de mers qui aient été séparées des océans ou que ces dépôts aient été amenés là par voie de redissolution. (Dieulafait, *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), XII, p. 318.)

Cependant, nous devons ajouter que, d'après M. Bechi (*Ber. der Deuts. Chem. Gesellschaft*, 1878, p. 1690), toutes les hypothèses pour l'explication de la formation de l'acide borique dans les Maremmes Toscanes sont inadmissibles. Il rejette une opinion adoptée auparavant par lui-même (la transformation de l'hayésine (borate de calcium) par la vapeur d'eau), et une autre plus récente de M. Dieulafait, consistant en une transformation de la boracite (borate de magnésie). D'après ses recherches, les borates précités sont beaucoup trop rapidement décomposés, de telle sorte que les soffioni seraient six fois plus riches en acide borique qu'ils ne le sont actuellement ; aussi devrait-il exister des dépôts considérables de ces minéraux, dans le voisinage des soffioni, dépôts qu'on n'a jamais trouvés. Au contraire, la serpentine (Gabbro), dont la chaîne s'étend parallèlement à la plus grande longueur des soffioni, renferme constamment du bore ; elle contient en outre du gravier sulfureux, de la chalkopyrite et environ 1 millième d'azote. Si l'on chauffe cette roche dans un courant de vapeur d'eau, contenant de l'acide carbonique, jusqu'à 300°, et si l'on fait rendre dans l'eau les vapeurs dégagées, on remarquera les mêmes phénomènes que pour les soffioni. L'eau contient de l'acide borique et des sels ammoniacaux, devient blanc de lait par précipitation du soufre, tandis qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré.

## SUR LA RECHERCHE DE L'ACIDE BORIQUE ET SA DIFFUSION DANS LES EAUX SALINES NATURELLES.

Dans un second mémoire publié en 1882 [1], M. Dieulafait a donné quelques détails complémentaires sur la méthode qu'il a adoptée pour la recherche de petites quantités d'acide borique et qu'il regarde comme offrant la plus grande sensibilité ; appliquant cette méthode, suivant un plan méthodique, à l'étude des eaux salines de la période moderne ou de la période triasique, l'auteur a appuyé par de nouveaux faits cette conclusion de son premier travail ;

*L'acide borique existant dans les terrains sédimentaires, toujours associé à des substances salines plus ou moins complexes, a absolument la même origine qu'elles ; comme elles, il provient de l'évaporation spontanée, à la température ordinaire, des eaux des anciennes mers.*

Le liquide dans lequel on se propose de rechercher l'acide borique est neutralisé soit par du carbonate de soude, soit par de l'acide chlorhydrique, puis additionné de chlorure de magnésium, sans jamais dépasser, dans les cas ordinaires, 1 gramme par litre de liquide salin. Si le liquide renfermait déjà du chlorure de magnésium il serait évidemment inutile d'en ajouter. On évapore à sec et on chauffe de façon à détruire le chlorure de magnésium. On reprend par l'eau et on isole ainsi la magnésie insoluble ; elle retient une grande partie de l'acide borique, et si, pendant l'évaporation, les vapeurs acides entraînent de l'acide borique, on s'est assuré que ce n'est qu'une très minime fraction de celui qui existe dans le résidu.

La méthode la plus sensible pour caractériser l'acide borique est celle de la flamme de l'hydrogène. Si l'on approche de la flamme d'un brûleur Bunsen alimenté avec de l'hydrogène pur ou même avec du gaz d'éclairage, un fil de platine trempé dans une dissolution renfermant de l'acide borique libre, il se produira une flamme verte alors que la distance qui séparera la partie extérieure visible de la flamme du mélange salin sera environ de 4 millimètres ; si la proportion d'acide borique est plus faible, il faudra rapprocher les distances, sans qu'elles deviennent jamais inférieures à 2 millimètres ; la flamme ne devra jamais se colorer en jaune, ce qui arriverait si l'on plongeait le fil de platine dans la flamme. L'œil doit être placé à la hauteur de la flamme et le rayon visuel sera perpendiculaire à la plus courte distance de la flamme et du mélange salin.

Si l'on introduit dans la flamme le résidu de l'évaporation d'une goutte d'un liquide renfermant une proportion d'acide borique s'élevant à $0^{gr},00001$, cette flamme se colorera nettement en vert pendant quatre à cinq secondes. En étendant

1. L'acide borique. Existence de l'acide borique dans les lacs salés de la période moderne et dans les eaux salines naturelles, qu'elles soient ou non en relation avec des produits éruptifs. *Ann. de chim. et de phys.* (5), XXV, 1882.
*Comptes rendus*, 20 novembre 1882 ; 12 février 1883.

un liquide avec de l'eau jusqu'à ce que l'on arrive à produire, avec une goutte de la nouvelle solution, pendant quatre à cinq secondes, la coloration verte faible, mais nette, on arrivera à un liquide de composition telle qu'une goutte renferme 0gr,0001 d'acide borique. Cette méthode de recherche qualitative se trouve donc ainsi transformée en une méthode d'analyse quantitative.

Il est bien entendu que cette méthode doit être contrôlée par l'analyse spectrale.

Dans l'eau de quelques lacs salés d'Algérie de la période actuelle, M. Dieulafait a constaté la présence de l'acide borique :

Eau de Chetma : le résidu de l'évaporation de 25 centimètres cubes d'eau donne la réaction à la flamme de l'hydrogène;

Eau de la Fontaine chaude : 20 centimètres cubes divisés en 4 parties ont donné la couleur caractéristique ;

Eau du lac de Biskra : il suffit de 0cc,5 de cette eau pour donner le spectre de l'acide borique.

Les efflorescences salines dont se recouvre le sol, pendant l'été, dans la région de Biskra, renferment de l'acide borique.

L'étude systématique des eaux salines a porté sur un grand nombre des sources qui peuvent se partager en quatre groupes :

1° *Les substances salines sont en relation avec des roches éruptives et avec des restes de manifestation volcanique, comme en Toscane.*

Toutes les eaux salines de l'Italie et surtout de la Sicile contiennent de l'acide borique.

2° *Les terrains salifères sont en relation avec des roches serpentineuses et des restes de manifestations volcaniques (Engadine).*

Les eaux de Tarasp et de Saint-Moritz contiennent de l'acide borique.

3° *Les terrains salifères sont en relation avec des roches serpentineuses sans aucune trace de phénomènes volcaniques (Pyrénées).*

Les eaux de Salies ont été particulièrement examinées. Elles sont assez riches en acide borique pour que la cinquième partie du résidu laissé par l'évaporation de 1 centimètre cube des eaux mères soit plus que suffisante pour donner nettement la réaction caractéristique. Les eaux de Salies renferment donc au moins 0gr,16 d'acide borique par litre.

Les eaux des sources salées de Dax, Pouillon, Gaujac, Briscous, Oraas, Aincille et Camarade sont riches en acide borique.

4° *Les terrains salifères n'ont jamais eu aucune relation avec les agents volcaniques.*

Les eaux mères de Salins (Jura) : 1 centimètre cube étant évaporé, et le résidu partagé en cinq parties, on perçoit nettement le spectre de l'acide borique.

Les eaux mères de Montmorot (Jura) sont aussi riches que les précédentes, aussi riches que celles de Salies et de la Sicile.

Un grand nombre d'eaux salines naturelles du sud-est renferment de l'acide borique :

Eau de Castellane,
Eaux de Moriès et de Gévaudan (Basses-Alpes),
Eau de Gréoulx (Var),
Eau de Digne,
Eau d'Uriage (Isère) : le résidu de l'évaporation de 10 centimètres cubes d'eau donne le spectre de l'acide borique) ;
Eau de Birmensdorff (Suisse),
Eau de Wildegg (Suisse),
Eau de Friedrichshall.

L'eau de Hombourg est exceptionnellement pauvre en acide borique.

Les eaux mères de Bex sont aussi riches en acide borique que celles de Salins. Les eaux de Schinznach renferment également de notables quantités d'acide borique.

Il résulte donc de cet ensemble de recherches que la présence de l'acide borique dans l'eau des sources n'est pas en relation nécessaire avec les phénomènes volcaniques. Ces phénomènes volcaniques n'agissent que par la température élevée à laquelle se trouve portée l'eau souterraine ; la vapeur réagissant sur des dépôts salins borifères anciennement formés et dus à l'évaporation des eaux de mers anciennes, l'acide borique entraîné pourra produire des phénomènes analogues aux *soffioni* de la Toscane et de l'Amérique du Nord. Sans sortir de la région des Pyrénées, on conçoit que, si les sources minérales si nombreuses de cette région, et si riches en acide borique, au lieu de se déverser dans l'Océan, se fussent rendues dans une dépression naturelle, et si les conditions climatériques eussent été convenables, on aurait depuis longtemps, dans le sud-ouest de la France, un lac à acide borique, comme au Tibet ou en Californie.

# BIBLIOGRAPHIE


## Bore.

*Berzélius.* — Pogg. Ann., II, p. 113.
*H. Davy.* — Ann. de Gilbert, XXXV, p. 440.
*Dœbereiner.* — Ann. de Chim. et de Phys. (2), II, p. 214.
*Gay-Lussac et Thenard.* — Recherches physico-chimiques, I, p. 276.
*Hampe.* — Ann. der Chemie, CLXXXIII, p. 75.
*A. Joly.* — Comptes rendus, XCVII, p. 456 (1883).
*Sartorius von Walterhausen.* — Jahresbericht für 1857, p. 90.
*Sella.* — Mem. Academ. de Torino (2), XVII. — Jahresb. für 1857, p. 89.
*Wöhler et H. Sainte-Claire Deville.* — Ann. de Chim. et de Phys. (3), LII, p. 63. — Comptes rendus, XLIII, p. 1088. — Comptes rendus, XLIV, p. 342. — Comptes rendus, XLV, p. 888. — Comptes rendus, LXIV, p. 19.

## Acide borique.

*Atterberg.* — Bull. de la Soc. Chim., XXII, p. 350.
*Benedikt.* — Bull. de la Soc. chim., XXII, p. 356. — Deuts. Chem. Gesell. (1874), p. 700.
*Berthier.* — Traité des essais par la voie sèche, I, p. 466 (1834).
*Berthelot.* — Ann. de Chim. et de Phys. (4), XXIX, p. 306; XXX, p. 272. — Mécanique chimique, II, p. 222-621.
*Berzélius.* — Pogg. Ann., II, p. 113; XXXIV, p. 560.
*H. Davy.* — Gilb. Ann., XXXV, p. 440.
*Dieulafait.* — Ann. Chim. et Phys. (5), XII, p. 318 (1877).
*A. Ditte.* — Comptes rendus, LXXXV, p. 1069. — Ann. de Chim. et de Phys. (5), XIII, p. 67 — Comptes rendus, LXXX, p. 490-561. — Comptes rendus, LXXVII, p. 783-892. — Comptes rendus, XCVI, p. 1663.
*Ebelmen et Bouquet.* — Ann. de Chim. et de Phys. (3), XVII, p. 63.
*Ebelmen.* — Ann. Chim. et Phys. (3), XXXIII, p. 34-50; — (3) XII, p. 211; — (3)XVI, p. 129.
*Filsinger.* — Bull. de la Soc. Chim., XXVI, p. 135.
*L. Gmelin.* — Schw. Annalen, XV, p. 245.
*Geoffroy.* — Crell. neu. Chem. Archiv, III, p. 217.
*Gernez.* — Comptes rendus, LXXVIII, p. 68.
*Homberg.* — Crell. Chem. Archiv, II, p. 265.
*Kœmmerer.* — Bull. Soc. Chim., XXI, p. 497.
*Klein.* — Bull. de la Soc. Chim., XXIX, p. 481.
*Laurent.* — Ann. Chim. et Phys. (3), LXVII, p. 215.
*V. de Luynes.* — Comptes rendus, LXXXI, p. 80 (1875).
*Mallord.* — Comptes rendus, LXXV, p. 472.
*Malaguti.* — Ann. de Chim. et de Phys. (3), XXXVII, p. 206.
*Merz.* — Journ. für prakt. Chemie, XCIX, p. 179.
*Miller.* Pogg. Ann., XXIII, p. 558.

*Poggiale.* — Ann. de Chim. et de Phys. (3), VIII, p. 467.
*Rammelsberg.* — Pogg. Ann., XCV, p. 199.
*H. Rose.* — Pogg. Ann., LXXX, p. 262. — Ann. de Chim. et de Phys. (3), XXXI, p. 361; XLII, p. 109.
*Salet.* — Ann. de Chim. et de Phys. (4), XXVIII, p. 39.
*Schaffgotsch.* — Pogg. Ann., CVII, p. 427.
*Schultz-Sellack.* — Deuts. Chem. Gesell. (1871), p. 12.
*Stolba.* — Journ. für prakt. Chem., XC, p. 457.
*Stromeyer.* — Ann. der Chem. und Pharm., XXIV, p. 82. (1856). — Ann. de Chim. et de Phys. (3), XLIX, p. 375.
*Vogel.* — Zeitschrift Chem. (1870), p. 125.

*Applications.*

*Bouley.* — Rapport sur l'usage alimentaire du sel de conserve. — Travaux du comité consultatif d'hygiène, VIII, p. 350.
*Duclaux.* — Ferments et maladies. Paris, G. Masson, 1882.
*Dumas.* — Comptes rendus, août 1872.
*Béchamp.* — Comptes rendus, octobre 1872.
*Hirschberg.* — Bull. Soc. Chim., XVIII, p 374 (1872).
*Neumann.* — Archiv für Experim. Pathologie, 20 mai 1881, p. 148.
*Schetzler.* — Comptes rendus, LXXXII, p. 513.
*Suilliot.* — Bull. Soc. Chim., XXV, p. 346.
*Polli.* — Des propriétés antifermentatives de l'acide borique et de ses applications à la thérapeutique. Paris, Delahaye, 1877.
*Vallin.* — Traité des Désinfectants et de la Désinfection. Paris, G. Masson, 1883

**Sulfure de Bore.**

*Berzélius.* — Pogg. Ann., II, p. 145.
*Fremy.* — Ann. de Chim. et de Phys. (3), XXXVIII, p. 319.
*Wöhler et H. Deville.* — Ann. de Chim. et de Phys. (3), LII.

**Azoture de Bore.**

*Balmain.* — J. für prakt. Chem., XXII, p. 422; XXX, p. 14; XXXII, p. 494.
*Darmstadt.* — Ann. der Chem. und Pharm., CLI, p. 255; Jahresbericht für 1869, p. 238.
*Martius.* — Ann. der Chem. und Pharm., CIX, p. 80.
*Wöhler et H. Deville.* — Ann. de Chim. et de Phys. (3), LII, p. 81.
*Wöhler.* — Ann. der Chem. und Pharm., LXXIV, p. 70. — Ann. de Chim. et de Phys. (3), XXIX, p. 240.

**Chlorure de Bore.**

*Berzélius.* — Pogg. Ann., II, p. 147.
*Councler.* — Bull. de la Soc. Chim., XXXI, p. 550.
*Dumas.* — Ann. de Chim. et de Phys. (3), XXXI, p. 436; XXXIII, p. 376.
*Gautier.* — Comptes rendus, LXIII, p. 920.
*Geuther.* — Journ. für prakt. Chemie (2), VIII, p. 854.
*Gustavson.* — Deuts. Chem. Gesell., III, p. 426. — Deuts. Chem. Gesell. (1871), p. 975 et p. 417.
*Martius.* — Ann. der Chem. und Pharm., CIX, p. 80.
*Troost et Hautefeuille.* — Bull. de la Soc. chim. (2), XIII, p. 213. — Comptes rendus, LXXV, p. 1819. — Ann. de Chem. et de Phys. (5), p. 476. — Comptes rendus, LXXIII, p. 443. — Ann. de Chem. et de Phys. (5), VII, p. 454 (1871). — Comptes rendus, LXX, p. 185.
*Wöhler et H. Deville.* — Ann. de Chim. et de Phys. (3), LII, p. 84.

## Bromure de Bore.

*Poggiale.* — Ann. der Chem. und Pharm., LX, p. 191.
*Wöhler et H. Deville.* — Ann. de Chim. et de Phys. (3), LII.

## Fluorure de Bore.

*Basarow.* — Comptes rendus, LXXVIII, p. 1698. — Bull. de la Soc. chim., XXII. p. 8 (1874). — Deuts. Chem. Gesell. (1874), p. 1121.
*Berthelot.* — Ann. de Chim. et de Phys. (3), XXXVIII, p. 41.
*Berzélius.* — Pogg. Ann., LVIII, p. 503; LIX, p. 644.
*J. Davy.* — Ann. de Chim., LXXXVI, p. 178.
*Gay-Lussac et Thenard.* — Ann. de Chim., LXIX, p. 204. — Recherches physico-chimiques, II.
*Hammerl.* — Comptes rendus, XC, p. 312 (1880).
*Landolph.* — Comptes rendus, LXXXVI, p. 603. — Deuts. Chem. Gesell. (1879), p. 1583.
*Stolba.* — Chem. Centr. Blatt. (1879), p. 395.

## Équivalent. Poids atomique.

*Berzélius.* — Pogg. Ann., VIII, p. 19.
*Dumas.* — Ann. de Chim. et de Phys. (3), LV, p. 181.
*Laurent.* — Comptes rendus, XXIX, p. 5.
*Wöhler et H. Deville.* — Ann. de Chim. et de Phys. (3), LII, p. 63.

## Acide borique et borax (Industrie).

*Bechi.* — Ber. der Deuts. Chem. Gesell. (1878), p. 1690.
*Daubrée.* — Les substances minérales (Rapports du Jury de l'Exposition internationale de 1867), p. 286. Paris, Dunod (1868).
*Ch. Sainte-Claire Deville et F. Leblanc.* — Comptes rendus, XVII, p. 302; XLV, p. 750.
*Dieulafait.* — Ann. de Chim. et de Phys. (5), XII, p. 318.
*Durand.* — Bulletin de la Société d'Encouragement, 9 février 1877.
*Gutzkow.* — Chem. Central Blatt., V, p. 66. — Bull. de la Soc. Chim., XXI, p. 471.
*Knap.* — (Traduction Mérijot et Debize); II. p. 76. Paris, Dunod.
*Krause.* — Bull. de la Soc. Chim., XXV, p. 478.
*Kraut.* — Archiv für Pharm., LXII, p. 125.
*Lunge.* — Dingler's Polytech. Journ., CLXXXI, p. 370. — Bull. de la Soc. Chim., VI, p. 546. — Ann. der Chem. und Pharm., CXXXVIII, p. 51.
*L'Olivier.* — Ann. de Chim. et de Phys. (5), VII, p. 289.
*Payen.* — Ann. de Chim. et de Phys. (3), I, p. 247; II, p. 322. (2), LXXVI, p. 247.
*Philipp.* — Bull. de la Soc. d'Encouragement. Décembre 1869, p. 712.
*Robiquet et Marchand.* — Ann. de Chim. et de Phys. (2), VIII, p. 559.
*Tiemann.* — Moniteur scientifique de Quesneville (1876), p. 1226.
*Thiercelin.* — Bull. de la Soc. chim., XVII, p. 387.
*L. Troost.* — Rapports sur les produits chimiques de la grande Industrie (Rapports du Jury international à l'Exposition de 1878, Groupe V, Classe 47. — Les produits chimiques et pharmaceutiques, par M. Ch. Lauth). Imprimerie Nationale.

2611. — Imprimerie A. Lahure, 9, rue de Fleurus, à Paris.

# SILICIUM

**Par M. J. CURIE.**

---

## GÉNÉRALITÉS

Le silicium est un corps simple dont l'importance est ou tout à fait capitale, ou seulement secondaire, selon le point de vue auquel on se place.

Si l'on considère le rôle qu'il remplit dans la nature, c'est incontestablement l'un des éléments fondamentaux. Après l'oxygène, c'est le corps le plus répandu dans la partie connue du globe terrestre. On le trouve à l'état de silice ou de silicates dans tous les terrains, depuis les plus anciens jusqu'aux plus récents. Il joue dans la nature inorganique un rôle presque égal en importance à celui du carbone dans les êtres organisés. Il sert de pivot à la construction des nombreux silicates naturels qui, eux, forment de beaucoup la majeure partie des roches et même des couches de toutes les formations. La croûte terrestre, en un mot, est bâtie avec ses dérivés.

Si on le considère au contraire au point de vue purement chimique, l'intérêt qu'il présente est bien moins grand. Il n'est pas doué comme certains corps d'affinités multiples et violentes. Il n'est point apte comme d'autres à produire des dérivés aux fonctions importantes. Aussi a-t-il été jusqu'à présent moins étudié, et l'on constatera au cours de son histoire le manque d'un certain nombre de connaissances, surtout parmi les constantes physiques qui font fréquemment défaut.

C'est toujours à l'état de silice libre ou combinée aux bases que le silicium se présente dans la nature. La silice possède en effet une stabilité très grande. La chaleur dégagée par sa formation est très forte, et la tendance à sa production est pour la plupart des composés du silicium la réaction prédominante.

*Équivalent. — Poids atomique.* — La détermination de l'équivalent et du poids atomique du silicium a été exposée dans une autre partie de cette encyclopédie, nous n'y reviendrons pas. Mais il est nécessaire de rappeler en quelques mots les opinions qui ont eu cours dans la science sur la valeur de cet équivalent et sur les formules à attribuer à la silice et au chlorure de silicium ; ce sujet a soulevé pendant plus de quarante années des discussions nombreuses et célèbres.

Berzélius, qui découvrit le silicium vers 1820, adopta pour son équivalent le nombre 21, ce qui, étant donnée la composition centésimale de la silice, conduit à représenter celle-ci par la formule $SiO^3$.

Il rapprochait ainsi la formule de la silice de celle de l'acide sulfurique. Certaines formules de silicates, notamment celle du feldspath orthose, ont alors de l'analogie avec celle des aluns.

Dumas, dans son travail sur les équivalents chimiques des corps simples (1826), détermina la densité de vapeur du chlorure de silicium et montra qu'il serait préférable d'adopter pour l'équivalent du silicium le nombre 7, qui assimile la condensation gazeuse du chlorure à celle des corps analogues, chlorure de titane et chlorure d'étain. Il notait alors la silice SiO et le chlorure $SiCl^2$ (avec $O=8$ et $Cl=17,75$).

Gaudin déduisit, dès 1833, de la loi d'Avogadro, la nécessité d'adopter pour le poids atomique de l'oxygène le nombre 16 et pour celui du silicium le nombre 28. La silice devient ainsi $SiO^2$ et le chlorure $SiCl^4$. Ce travail passa à peu près inaperçu, et ce n'est que 20 ans plus tard qu'Odling proposa de nouveau ces formules qui sont aujourd'hui celles universellement adoptées en tant que formules atomiques.

Gmelin (1841) proposa pour la silice la formule $SiO^2$ (avec $Si=14$ et $O=8$), et pour le chlorure la formule $SiCl^2$ (avec $Cl=35,5$).

Regnault proposa la formule $Si^2O^3$, basée sur la chaleur spécifique du silicium.

Gerhardt nota la silice SiO (avec $Si=14$ et $O=16$).

Enfin Odling, en 1850, proposa de nouveau les nombres qu'avait proposés Gaudin.

Actuellement les valeurs et les formules adoptées sont les suivantes : tous les chimistes qui se servent de la notation atomique sont d'accord pour adopter le poids atomique du silicium égal à 28; pour considérer cet élément comme jouissant de propriétés tétratomiques, et par conséquent pour noter la silice $SiO^2$ et le chlorure de silicium $SiCl^4$.

Les chimistes qui se servent de la notation en équivalents prennent généralement l'équivalent du silicium égal à 14; la silice s'écrit $SiO^2$ et le chlorure $SiCl^2$.

M. Berthelot et les chimistes de son école ont adopté comme équivalent du silicium le nombre 28; identique par conséquent au poids atomique. Comme ils conservent les équivalents ordinaires des autres corps, ils notent alors la silice $SiO^4$ et le chlorure $SiCl^4$ ($O=8$; $Cl=35,5$). Ces formules ont alors le même avantage que les formules atomiques, c'est-à-dire d'être en accord avec la loi physique des densités gazeuses; tandis que les formules en équivalents ordinaires ne jouissent pas de cette propriété. Les formules de M. Berthelot ont en revanche l'inconvénient, si l'on conserve les équivalents ordinaires des autres corps, de différencier les formules des dérivés du silicium de celles des corps analogues.

Ces valeurs (équivalent ou poids atomique) ont pour principal appui les travaux de M. Marignac et ceux de M. Friedel.

M. Marignac a montré, dans ses recherches sur les fluosilicates, fluotitanates et fluostannates, que si l'on prend 14 comme équivalent du silicium ou 28 comme poids atomique, les corps analogues et isomorphes sont représentés par des formules semblables ; ce qui n'a pas lieu si l'on adopte l'équivalent 21.

M. Friedel, par l'étude des dérivés volatils du silicium, a démontré la nécessité d'adopter pour le poids atomique le nombre 28 et de considérer le silicium comme un corps tétratomique. Si l'on part de ces bases, les poids moléculaires de tous les composés volatils du silicium, sans aucune exception, occupent à l'état de vapeur 2 volumes si un atome d'hydrogène occupe 1 volume. Cette relation n'a pas lieu avec les nombres 14 ou 21.

MM. Friedel et Crafts ont décrit des composés siliciques dans lesquels les éléments se substituent par quart, fait qui ne s'accorde qu'avec la tétratomicité de l'élément. Tels sont les corps de la série :

$$SiCl^4$$
$$SiCl^3(OC^2H^5)$$
$$SiCl^2(OC^2H^5)^2$$
$$SiCl\,(OC^2H^5)^3$$
$$Si\ (OC^2H^5)^4.$$

Les formules de M. Berthelot rendent également compte de ces substitutions; les formules en équivalents ordinaires en sont incapables sans être doublées.

Nous emploierons dans cette étude la notation atomique.

L'étude fondamentale du silicium et de ses dérivés a été faite par Berzélius et quelques autres chimistes vers 1820-1830. Elle a été reprise vers 1855 par H. Deville, qui s'est surtout attaché à la production de ce corps simple sous divers états allotropiques, et par Wœhler, dont les travaux sur ce sujet offrent beaucoup de points faibles et d'inexactitudes.

La constitution, la raison d'être des divers dérivés du silicium étaient à la fin de cette période, et jusque vers 1865, encore indécises; les opinions à leur égard très divisées; lorsque M. Friedel, soit seul, soit avec MM. Crafts et Ladenburg comme collaborateurs, en fit le sujet de ses recherches. Parti de l'idée que le silicium était un élément tétratomique, il montra que tous les faits en découlaient avec facilité; il prouva que tous les corps décrits dont l'existence était en contradiction avec cette hypothèse n'existaient pas en réalité. Il découvrit de nombreux composés dont certains jouissent de fonctions importantes. Il éclaircit enfin l'histoire des dérivés du silicium. Leur constitution fut établie dès lors d'une façon nette et précise.

L'étude thermochimique de cet élément est due surtout aux travaux de MM. Berthelot, Thomsen, Troost, Hautefeuille et Ogier.

*Classification.* — Dumas a classé le silicium parmi les métalloïdes en se basant sur ce que son oxyde, la silice, jouit de propriétés acides. Il le réunissait dans un même groupe avec le carbone et le bore.

Mendelejeff, dans sa division des corps simples en séries périodiques, range le silicium dans une famille qui comprend, en suivant l'ordre d'accroissement des poids atomiques, le carbone, le silicium, le titane, le zirconium, l'étain, c'est-à-dire tous les métaux tétratomiques. Cette classification respecte mieux que la précédente les relations des corps semblables; ainsi elle rapproche le silicium et le titane que leurs propriétés indiquent comme assez voisins ; elle a aussi l'avantage de ne pas réunir des corps à formules dissemblables comme les dérivés du silicium et du bore.

Mais en réalité, lorsque l'on cherche à se rendre compte des analogies d'un élément chimique avec les autres éléments, opérer ainsi en bloc, en supposant que deux corps simples sont comparables sous tous les rapports ou en se taisant sur leurs divergences, ne conduit qu'à fausser les idées sur les rapprochements nécessaires ou possibles entre ces corps. Il faut diviser les similitudes en plusieurs catégories, au moins en deux principales, qu'on pourrait appeler analogies de constitution et analogies d'énergie. La constitution des corps et l'énergie qu'ils manifestent en accomplissant telle ou telle réaction sont des faits expérimentaux qu'aucun lien bien net ne lie jusqu'à présent. Rien ne dit que l'une de ces analogies ne puisse pas être intime sans que l'autre le soit; c'est même un cas assez fréquent et le silicium en fournit un excellent exemple.

Comparons le bore et le silicium. L'un est triatomique, l'autre est tétratomique, les formules de leurs composés sont différentes. Il est donc impossible de les rapprocher au point de vue de la constitution de leurs dérivés. Leurs genres de réactions sont au contraire très semblables. Ils possèdent des tendances analogues à effectuer les mêmes effets. L'énergie qu'ils y développent est comparable. Il y a tout lieu de les assimiler à ce point de vue.

Le carbone et le silicium, au contraire, sont tels que les formules de leurs dérivés, commandées qu'elles sont par la tétratomicité de chacun d'eux, sont parfaitement semblables. Mais au point de vue de la facilité pour accomplir les mêmes effets, ces deux corps s'éloignent absolument l'un de l'autre. Là où les dérivés de l'un sont actifs, les dérivés de l'autre sont passifs. Si dans de certaines conditions un dérivé du carbone subit telle transformation, le dérivé silicique en subit généralement une tout autre. Ces éléments, en un mot, intimement unis par la constitution de leurs dérivés, se séparent absolument au point de vue de leurs tendances et de l'énergie qu'ils développent, eux ou leurs dérivés, dans les diverses réactions.

Le silicium et le titane sont plus voisins; ils sont réunis par les deux genres d'analogies que nous avons distinguées. Tous deux sont tétratomiques et leurs composés possèdent des formules identiques. Tous deux subissent, sauf quelques exceptions, des transformations correspondantes avec des facilités comparables. Leurs dérivés sont souvent aptes à effectuer les mêmes effets avec des intensités semblables. Ces deux éléments sont assez intimement unis.

En définitive, au point de vue de la constitution des dérivés, le silicium doit être rapproché du carbone, du titane, du zirconium et même, jusqu'à un certain point, de l'étain.

Au point de vue du genre et de l'énergie de ses diverses réactions et de celles de ses dérivés, il doit être rapproché du titane, du bore, et aussi à certains égards du phosphore et de l'aluminium.

On peut noter une séparation des dérivés du silicium en deux groupes bien tranchés qui peuvent être définis ainsi : sont volatils tous les composés dans lesquels chaque atome de silicium est uni à quatre groupes monoatomiques (corps simples ou radicaux).

Les températures d'ébullition de ces corps s'échelonnent depuis 0° jusqu'à 200° environ, suivant la complexité des radicaux étrangers; l'élévation du point d'ébullition étant due à ceux-ci.

Tels sont, par exemple, les composés :

$$SiH^4, SiCl^4, Si(C^2H^5)^4, Si(OC^2H^5)^4, Si^2Cl^6, Si^2OCl^6, Si(C^2H^5)^3(OH), \text{ etc.}$$

Voir plus loin la constitution de chacun de ces corps.

Sont, au contraire, fixes au point que leur volatilité est douteuse aux plus hautes températures blanches, les corps dans lesquels le silicium est uni à des corps polyatomiques envers le silicium. Tels sont les composés suivants :

$$SiO^2, SiS^2, Si^2Az^3, SiC^2, Si^2C^2O^2, Si^2C^2Az, \text{ etc.}$$

# SILICIUM A L'ÉTAT LIBRE

C'est Berzélius qui isola le premier, vers 1822, le radical contenu dans la silice et qui lui donna le nom de *silicium*.

Dans les mémoires qu'il publia sur ce sujet, il fit connaître plusieurs des propriétés les plus intéressantes du silicium; entre autres celle de se modifier profondément sous l'action seule de la chaleur, de passer d'un état assez actif dans un état remarquablement passif. Ses procédés d'extraction sont encore ceux employés aujourd'hui avec quelques modifications; enfin, il le classa d'emblée à côté des éléments dont on le rapproche encore aujourd'hui.

C'est à Henri Sainte-Claire Deville qu'on doit ce qu'on sait d'autre, sur la manière d'être du silicium libre. Il établit d'une façon précise l'existence de plusieurs variétés; il indiqua leurs procédés de préparation et leurs propriétés. Les connaissances que l'on a sur ce métalloïde à l'état de liberté en sont presque encore actuellement (1884) au point où les ont laissées ses mémoires (1860).

On connaît le silicium sous plusieurs états allotropiques :

1° A l'état amorphe et actif;

2° A l'état amorphe et passif;

3° Cristallisé en octaèdres ou fondu.

## SILICIUM AMORPHE.

C'est à l'état amorphe que Berzélius obtint le silicium. Il l'isola de deux manières différentes : 1° en chauffant doucement du potassium et du fluosilicate de potassium; 2° en décomposant le fluorure de silicium par le potassium à chaud.

*Silicium actif.* — Pour réaliser le premier procédé, on mélange du potassium ou du sodium coupé en petits fragments avec du fluosilicate de potasse ou de soude; on a soin de mettre un léger excès de métal alcalin (surtout dans le cas où l'on emploie le fluosilicate de potasse) pour faciliter les lavages. Le mélange chauffé légèrement devient incandescent et, quand la réaction est terminée, il s'est transformé en une masse cohérente, d'un brun hépatique, qui renferme du fluorure de potassium, du potassium et du silicium. On la jette dans l'eau froide, ce qui donne lieu à un violent dégagement d'hydrogène. On lave à l'eau froide d'abord,

puis à l'eau bouillante quand la liqueur n'est plus alcaline. Il est nécessaire de faire les premiers lavages à l'eau froide, car le silicium est soluble dans les lessives alcalines chaudes, et celui préparé par le procédé que nous venons de passer en revue, constituant la variété la plus altérable, serait notablement attaqué peudant les lavages.

Berzélius attribuait à la présence d'un siliciure de potassium le dégagement d'hydrogène, qui se produit au moment où l'on attaque par l'eau la masse résultant de la calcination, même si l'on n'a pas employé un excès de métal alcalin. H. Deville nie l'existence de ce siliciure; c'est simplement au métal alcalin lui-même qui n'a pas été complètement attaqué qu'il faut attribuer ce dégagement. On observe un effet tout à fait analogue lors de la préparation de l'aluminium au moyen du sodium.

Berzélius admettait également la présence d'un hydrure de silicium dans son silicium, se basant sur ce que, même après toutes les purifications, lorsqu'on chauffe du silicium, parfaitement séché, jusqu'au rouge naissant, on voit ce métalloïde exhaler une flamme bleuâtre. H. Deville n'admet pas l'existence de cet hydrure dans le silicium. Ce sont, d'après lui, des matières fluorées qui restent, malgré des lavages réitérés, dans le silicium et qui, oxydées par l'air au moment où on le chauffe au rouge, dégagent du fluor qui brûle une petite portion du silicium avec une flamme bleue. Un fait analogue se présente aussi dans la préparation de l'aluminium.

*Propriétés du silicium actif.* — Le silicium préparé par la méthode ci-dessus présente un grand intérêt. Si l'on a soin d'éviter une trop forte élévation de température, il est beaucoup plus actif que par tous les autres procédés.

Il se présente sous l'aspect d'une poudre brun-noisette. Il est assez facilement inflammable à l'air et brûle d'une manière très vive; il est même assez oxydable pour qu'il soit impossible de le chauffer à l'air sans l'altérer. Il est inattaquable par tous les acides, excepté par l'acide fluorhydrique. Il ne conduit pas l'électricité.

Dans cet état il paraît être infusible, mais Deville a donné l'explication de cette anomalie : lorsqu'on chauffe le silicium amorphe, il s'oxyde plus ou moins, ainsi que nous l'avons mentionné, et dès lors son oxyde très peu fusible, empêchant la réunion des particules fondues du métalloïde, ne permet pas à l'observateur de constater la fusion. Néanmoins Despretz a fondu ce silicium en le soumettant à l'action d'un arc voltaïque ; à cette température excessive, la silice elle-même est fondue et ne s'oppose plus à l'agglomération des grains de silicium.

On peut aussi du reste arriver à fondre ce silicium en l'introduisant dans un creuset de platine garni intérieurement d'une épaisse couche de chaux caustique, bien tassée: on place le creuset de platine dans un creuset de terre et l'on chauffe dans un bon fourneau à vent. Le silicium se retrouve sous forme de petites gouttelettes elliptiques. S'il arrive pendant l'opération à passer à travers la chaux, le creuset de platine est rapidement attaqué et fondu par suite de la formation d'un siliciure.

Lorsque l'on évite les complications expérimentales résultant de la présence de l'oxyde, on trouve que le point de fusion du silicium (quelle que soit la variété) n'est pas très élevé : il est intermédiaire entre le point de fusion de la fonte et

celui de l'acier. On n'a pas déterminé son point de fusion d'une manière exacte.

On a malheureusement très peu étudié cette variété de silicium qui est pourtant la plus intéressante de toutes, étant la plus active et la moins compliquée comme condensation ; ainsi on ne connaît ni sa densité, ni sa chaleur spécifique, ni aucune de ses constantes physiques.

On n'a pas même d'analyses sérieuses indiquant son degré de pureté et mentionnant les matières qui l'accompagnent. Ce serait pourtant d'autant plus nécesssaire que la pureté d'un corps non cristallisé, non volatil, est fort douteuse lorsqu'on ne possède aucun critérium pour s'en rendre compte.

Lorsqu'on chauffe fortement ce silicium amorphe et facilement oxydable, toutes ses propriétés se transforment : il fonce en couleur ; il augmente de densité en se contractant ; il devient presque absolument inoxydable ; il n'est plus attaquable par l'acide fluorhydrique. Pour le dissoudre il faut employer l'acide nitrofluorique, c'est-à-dire une eau régale formée d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique.

Le changement qui s'est opéré dans les propriétés du premier silicium avait vivement frappé Berzélius. Cette différence, dit-il, dans la manière dont le silicium se comporte vis-à-vis des réactifs, montre, dans chaque cas, sa ressemblance avec le charbon facilement inflammable produit par la combustion étouffée du lin, lequel prend feu au briquet, et le charbon difficile à brûler provenant du coke ou de la houille, qui, après avoir été exposé à la chaleur d'un haut-fourneau, s'échappe avec les laitiers. On sait du reste aujourd'hui que ce fait de la transformation des éléments sous l'action de la chaleur est assez général, et qu'un grand nombre d'entre eux se présentent à nous sous plusieurs états d'activité.

*Silicium amorphe passif.* — Le second procédé de Berzélius pour la préparation du silicium fournit de suite la variété condensée et inattaquable, car pour effectuer la mise en liberté du silicium il y a production d'une forte chaleur.

Ce procédé a été modifié et rendu pratique par H. Deville, qui, au fluorure de silicium qu'employait Berzélius, a substitué le chlorure. Voici comment on peut disposer l'opération. On prend un large tube de verre dans lequel on introduit de très fines lames de mica, de manière à en tapisser tout l'intérieur d'une couche continue ; on y met ensuite plusieurs nacelles de porcelaine garnies de sodium. Le tube est mis en communication avec une cornue tubulée au moyen d'un bouchon de liège. La tubulure de la cornue est garnie d'un bouchon percé de deux trous, l'un qui laisse passer un tube amenant de l'hydrogène sec, l'autre par lequel on introduit un tube à entonnoir plongeant jusqu'à la partie inférieure de la panse. Quelques gouttes de mercure versées dans la cornue suffisent pour fermer l'entonnoir. On remplit l'appareil d'hydrogène, puis on chauffe le tube de verre au rouge. On introduit ensuite dans la cornue, par l'entonnoir, la quantité de chlorure de silicium que l'on veut décomposer. On chauffe à peine la cornue, de manière à faire bouillir légèrement le chlorure dont les vapeurs, arrivant sur le sodium, sont absorbées avec un violent dégagement de chaleur et même de lumière. Il faut continuer le maintien de la chaleur rouge et l'arrivée du chlorure de silicium jusqu'à ce que l'action paraisse épuisée, et même jusqu'à ce que le tube de verre soit complètement fondu et déformé.

On obtient ainsi un mélange de sel marin et de silicium qu'on traite par l'eau et qu'on lave longtemps à l'eau bouillante avant de le sécher.

Le silicium amorphe ainsi obtenu paraît brillant et micacé lorsqu'on l'observe au soleil après l'avoir mis en suspension dans l'eau.

*Silicium fondu.* — Si l'on veut avoir du silicium fondu, au lieu de traiter par l'eau le mélange de sel marin et de silicium que contenaient les nacelles, on place celles-ci telles quelles dans un creuset de charbon et on les soumet à l'action d'un violent feu de forge. Le sel marin est volatilisé, la porcelaine fond et on la trouve, après le refroidissement, au fond du creuset, empâtant les globules de silicium qui plus légers se trouvent vers la surface.

Ces globules de silicium sont assez durs, ils rayent le verre; ils sont très cassants ; leur couleur est grise, teinte d'acier un peu foncé; ils sont doués d'un éclat analogue à celui du fer spéculaire; ils n'offrent aucune trace de clivage, mais des indices de cristallisation qui se révèlent en ce que ces globules sont striés parallèlement à de grands cercles qui se coupent sous des angles sensiblement égaux.

La méthode que nous venons de décrire permet de préparer sans trop de peine d'assez grandes quantités de silicium. Onp eut aussi employer le procédé suivant, dû également à H. Deville : on commence par fabriquer un verre exempt de fer en fondant ensemble dans un creuset de platine un mélange de 98 parties de silice, 27 de spath d'Islande et de 21 de carbonate de potasse pur et fondu. Ce verre est ensuite grossièrement pilé, puis mélangé avec une quantité de sodium insuffisante pour en décomposer même la moitié ; on introduit le tout dans un tube de verre ordinaire que l'on chauffe jusqu'au rouge ; l'opération est finie lorsque tout le sodium a disparu. Le silicium provient là de la réaction du sodium sur la silice. On introduit ensuite la matière dans un creuset de charbon, celui-ci dans un creuset ordinaire, et on chauffe violemment dans un fourneau à vent. On trouve après refroidissement le silicium sous forme de petits globules gris d'acier empâtés dans la masse d'un verre enfumé qui ressemble à l'obsidienne.

M. Deville indique encore un autre moyen pour extraire le silicium de la silice. On fond un mélange de fluorure de sodium et de fluorure de potassium, fait à parties égales. On y introduit, lorsque la matière est en pleine fusion, de la silice calcinée qui se dissout très vite. On plonge alors dans le creuset les deux pôles d'une pile formée de quatre éléments Bunsen et l'on voit se déposer du silicium au pôle négatif pendant que de l'oxygène se dégage au pôle positif.

Enfin il existe un dernier moyen pour obtenir le silicium soit amorphe soit fondu, qui paraît être le plus aisément réalisable. On fait un mélange de fluosilicate de soude et de sel marin employés à poids égaux. On y ajoute du sodium métallique coupé en petits fragments. On jette ensuite par portions dans un creuset d'argile qu'on a eu soin de porter primitivement au rouge et qu'on recouvre de son couvercle immédiatement après chaque addition de matière. On maintient pendant un certain temps au rouge. Après refroidissement on fait bouillir la masse avec de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique, puis on traite le silicium par de l'acide fluorhydrique étendu d'eau, afin de le débarrasser des impuretés qui le souillent. On observe en effet momentanément un vif dégagement d'hydrogène qui tient à la présence d'une petite quantité de sous-oxyde (?).

Le silicium amorphe dense et le silicium fondu possèdent sensiblement les mêmes propriétés chimiques que le silicium cristallisé. (On a fait remarquer du reste au cours de la préparation que le silicium fondu montre toujours des indices de cristallisation.) Nous passerons en revue ces propriétés communes après avoir fait connaître la préparation et la manière d'être des autres variétés, sauf à indiquer les particularités de chacune s'il y a lieu.

## SILICIUM CRISTALLISÉ.

La plus importante des variétés cristallisées, la seule dont l'existence est réellement établie, est celle connue sous le nom de silicium octaédrique.

Elle a été découverte par Deville et préparée à l'aide d'un procédé expérimental qui nécessite quelques développements. Voici sur quelles considérations ce savant s'est basé :

L'aluminium possède la propriété, à l'état fondu, de dissoudre le silicium, d'une manière analogue à celle dont le fer dissout le charbon. Si donc on fait passer à une haute température sur l'aluminium un gaz ou une vapeur, tel que le chlorure de silicium, susceptible d'être décomposé par l'aluminium avec production de chlorure d'aluminium, le silicium mis à nu se dissoudra d'abord dans le métal; puis la saturation arrivant vite, tant parce que le silicium afflue que parce que l'aluminium disparaît, il arrivera un moment où le silicium se séparera du bain métallique, à l'état cristallin, comme le ferait un sel dans une dissolution qui s'évapore.

M. Deville réalise l'opération de la façon suivante : un appareil donnant de l'hydrogène très sec est mis en communication avec une cornue de verre par la tubulure, qui laisse aussi passer le col d'un entonnoir effilé; on met un peu de mercure au fond de la cornue pour clore les extrémités du tube et de l'entonnoir. Le col de la cornue pénètre dans un tube de porcelaine au travers d'un bouchon, et on a mis d'avance dans le tube de porcelaine qui est placé dans un fourneau quelques nacelles de porcelaine contenant chacune 8 à 10 grammes d'aluminium exempt de fer ; enfin on ajoute à l'autre extrémité du tube une allonge courbe qui communique avec un flacon refroidi pour condenser l'excès du chlorure de silicium qu'on est obligé d'employer dans cette opération.

On emplit les appareils d'hydrogène. On chauffe le tube de porcelaine au rouge très vif. Au moyen de l'entonnoir dont la cornue est munie, on y introduit le chlorure de silicium; on favorise la vaporisation de ce chlorure en chauffant doucement la cornue, et, lorsque le tube de porcelaine est plein de la vapeur ainsi formée, on voit s'effectuer la décomposition avec dégagement de chaleur. De petites étincelles brillantes s'agitent dans l'intérieur du tube, phénomène qui prouve une projection métallique : quand on retire les nacelles, elles sont remplies de grandes aiguilles de silicium disposées de telle façon que le silicium ou l'aluminium semblent volatils.

MM. Deville et Caron ont fait connaître un autre procédé de préparation du silicium en aiguilles qui est plus aisément réalisable. Le zinc y remplace l'aluminium comme dissolvant du silicium, et voici comment on effectue l'opération. On fait rougir d'avance un creuset de terre et on y jette un mélange composé de :

| | | |
|---|---|---|
| Fluosilicate de potasse sec . . . . . | 15 | parties |
| Sodium en petits morceaux. . . . . | 5 | — |
| Zinc grenaillé . . . . . . . . . . . . | 20 | — |

Une réaction faible accompagne la séparation du silicium. On maintient au rouge pendant quelque temps jusqu'à ce que la scorie soit bien liquide. Il ne faut néanmoins pas porter la chaleur jusqu'au point où le zinc entre en ébullition, car toute la matière risque d'être projetée au dehors. On laisse refroidir lentement.

En cassant le creuset, on trouve un culot de zinc pénétré dans toute sa masse par de longues aiguilles de silicium. Pour extraire les cristaux on dissout le zinc dans l'acide chlorhydrique; on fait ensuite bouillir les cristaux avec de l'acide nitrique.

Ces aiguilles sont irisées comme le fer oligiste, et lui ressemblent comme couleur et dureté. Ce silicium est gris de fer foncé avec un reflet rouge; il raye le verre et peut le couper comme le diamant.

La forme cristalline de ce silicium en aiguilles a été étudiée par Sénarmont; elle présente des particularités qui la rendent spécialement intéressante.

Les aiguilles de silicium forment des prismes hexaèdres, surmontés soit par un pointement trièdre dont les faces reposent symétriquement sur les arêtes alternes, soit par un pointement hexaèdre très aigu, plus ou moins déformé, et dont les faces se raccordent insensiblement avec celles du prisme.

D'autres aiguilles montrent des fils rectilignes de petits cristaux en apparence rhomboédriques, enfilés les uns sur les autres parallèlement, et suivant le grand axe du rhomboèdre apparent.

Lorsqu'on mesure les angles des pointements trièdres de la première série, ou les angles au sommet des rhomboèdres de la deuxième série, on trouve la même valeur d'angle, soit 70°,32′.

Cet angle est sensiblement celui du tétraèdre régulier dérivant du système cubique ou des deux faces d'un octaèdre régulier opposées par le sommet.

Les cristaux de silicium appartiennent donc en réalité au système cubique, malgré leur apparence ternaire ou hexagonale. Il se produit, par conséquent, dans toutes les cristallisations de silicium, des extensions anomales de faces aux dépens d'autres, et c'est cette irrégularité constante qui donne aux cristaux leur forme particulière.

Si sur les 8 faces d'un octaèdre on suppose que 2 d'entre elles, parallèles, ne se développent pas, les 6 autres formeront deux pointements trièdres avec l'angle de 70°32′ au sommet. Cette déformation, du reste, se rencontre également sur d'autres substances.

On peut ajouter pour lever tout doute dans les esprits, que M. Descloizeaux, en triant un grand nombre de cristaux de silicium, y a rencontré des octaèdres réguliers, isolés, mesurables, sur tous leurs angles.

Ordinairement, trois ou six files rectilignes d'octaèdres se groupent autour d'un axe central pour former une aiguille prismatique. Les faces longitudinales de ces aiguilles sont peu régulières; l'angle de 2 faces adjacentes est de 120°; l'angle de raccord des faces longitudinales et des faces du pointement est de 144°44′. Les faces longitudinales sont donc celles d'un dodécaèdre rhomboïdal, excessivement allongé suivant l'un des axes ternaires du cube, et en définitive ces curieux

cristaux sont formés par 6 faces du dodécaèdre rhomboïdal, surmontées par 3 faces d'un tétraèdre régulier.

Les cristaux sont très éclatants. Les faces longitudinales sont striées perpendiculairement à la direction d'allongement.

Cette variété de silicium correspond au diamant; tous deux appartiennent au système régulier; le silicium, en plus, montre une prédisposition incontestable vers une symétrie purement hexagonale.

Il serait nécessaire que l'on reprenne avec l'exactitude qu'on y apporte actuellement, l'étude cristallographique de cet élément pour voir si le silicium n'a pas seulement une symétrie cubique approchée et ne doit pas être classé dans le groupe chaque jour plus nombreux des corps pseudo-cubiques.

Le silicium cristallisé par fusion se présente parfois sous la forme d'une pyramide à six pans, dont les faces et les arêtes sont courbes; il est intéressant de noter que les analogies cristallographiques entre ce métalloïde et le carbone se poursuivent dans des particularités semblables assez rares, car cette variété de silicium doit évidemment être rapportée au solide à 48 faces, et correspond aux diamants à faces courbes.

*Silicium graphitoïde.* — Le silicium peut aussi cristalliser sous la forme de tables hexagonales aplaties. Deville, comparant ces tables aux tables hexagonales de graphite, les avait élevées, sous le nom de silicium graphitoïde, au rang d'état allotropique particulier, constituant vis-à-vis du silicium octaédrique ce que le graphite est au diamant. Il n'y a pas lieu d'admettre cette variété comme se différenciant du silicium cristallisé ordinaire.

Toutes les propriétés physiques ou chimiques du silicium graphitoïde sont identiques à celles du silicium octaédrique. W. A. Miller, ayant mesuré les angles que font entre elles les faces des tables hexagonales, a trouvé l'angle des octaèdres réguliers. Ces cristaux dérivent donc aussi du système cubique, et la seule différence avec le silicium en aiguilles consiste en ce que dans la variété en aiguilles les octaèdres réguliers sont déformés avec allongement suivant l'un des axes ternaires, tandis que dans la variété dite graphitoïde les octaèdres réguliers sont déformés avec raccourcissement suivant un axe ternaire et aplatissement suivant deux faces opposées de l'octaèdre.

Cette différence d'aspect et de forme tient simplement aux conditions dans lesquelles la cristallisation s'effectue, conditions qui diffèrent dans les deux cas.

Ce qui paraît différer le plus entre les deux modifications cristallographiques du silicium, c'est la couleur; encore la différence n'est-elle guère tranchée. Le silicium en aiguilles est gris de fer foncé avec reflet rougeâtre; les aiguilles sont souvent irisées d'une manière aussi vive que le fer oligiste. Les tables dites graphitoïdes sont plus claires, couleur de la limaille de platine d'après Deville; d'un gris de plomb d'après Wœhler. Mais comme la pureté de ces diverses variétés de silicium n'est nullement établie, au contraire, il faut évidement rapporter ces légères différences de teinte aux impuretés existantes. M. Friedel, en chauffant au rouge des aiguilles de silicium octaédrique dans la vapeur de chlorure de silicium, les a vues changer de teinte, devenir plus claires, et en même temps perdre divers chlorures métalliques volatils.

On voit en définitive qu'il n'existe aucune raison sérieuse prouvant que le silicium en tables aplaties constitue une modification allotropique de ce métalloïde.

*Préparation du silicium graphitoïde.* — Voici les conditions expérimentales dans lesquelles on obtient le silicium en tables aplaties :

Lorsqu'on décompose par la pile un chlorure d'aluminium et de sodium impur, il se sépare une matière métallique qui est la plupart du temps de l'aluminium uni avec une petite quantité de charbon et surtout avec du silicium. C'est une sorte de fonte grise, grenue, cassante, cristallisable avec facilité et fusible. On attaque cette fonte par l'acide chlorhydrique; le silicium reste inattaqué et s'en sépare facilement si l'on continue longtemps l'action de l'acide concentré et bouillant. Le silicium existe donc dans cette fonte d'aluminium dans un état analogue à celui du carbone dans la fonte de fer.

La production des lames hexagonales n'est pas constante par le procédé précédent, dû à Deville. Wœhler a indiqué le suivant, qui fonctionne régulièrement. On fond dans un creuset de Hesse, vers la température de fusion de l'argent, une partie d'aluminium en poids avec 20 ou 40 parties de fluosilicate de potasse bien sec. On maintient la masse en fusion pendant un quart d'heure, puis on laisse refroidir tranquillement. Lorsqu'on casse le creuset, on trouve une gangue blanchâtre ou grisâtre et un culot métallique. Ce culot, d'un gris de fer foncé, est formé par une combinaison d'aluminium et de silicium, dans laquelle une grande quantité de cristaux de silicium se trouve empâtée. On concasse ce culot sans néanmoins le pulvériser et l'on traite la matière par l'acide chlorhydrique concentré et chaud jusqu'à ce que tout dégagement d'hydrogène ait cessé. Le résidu, mis dans une capsule de platine, est chauffé avec de l'acide fluorhydrique moyennement concentré pour le débarrasser de la silice; on lave ensuite et l'on sèche. 100 parties d'aluminium fournissent ainsi 70 à 80 parties d'alliage contenant les deux tiers environ de son poids de silicium. Lorsque dans la préparation on a employé un excès d'aluminium ou bien que la durée de la fusion est trop courte, le culot est moins riche en silicium, mais on trouve des cristaux isolés, en tables hexagonales, dont les arêtes sont souvent courbes.

Ainsi que nous l'avons déjà dit, les diverses variétés de silicium, soit amorphes mais calcinées sans fusion à haute température, soit fondues, soit cristallisées, possèdent des propriétés très voisines. Nous allons les passer en revue, en indiquant lorsqu'il y a lieu les différences individuelles.

## PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Le silicium est fusible; sa température de fusion est située entre celle de la fonte et celle de l'acier, elle est donc comprise entre 1300° et 1500°. On peut le couler en lingots comme de la fonte.

La volatilité du silicium est nulle ou extrêmement faible. Pour le démontrer, Schutzemberger et Colson ont placé du silicium cristallisé au fond d'un petit creuset en charbon de cornue; le silicium a été recouvert d'un petit disque plat en charbon de cornue, sur lequel reposait une lame de platine. Le creuset fermé par son

couvercle tourné a été enfoui dans une brasque titanifère et maintenu pendant une heure et demie au blanc éblouissant. Le platine n'a que très peu augmenté de poids et ses propriétés n'ont guère été altérées. Or on sait que le silicium possède à haute température une affinité incontestable pour le platine et transforme immédiatement celui-ci en siliciure fusible. Si donc il y avait eu du silicium volatilisé, le platine aurait dû augmenter de poids et être altéré.

On constate cependant dans nombre d'expériences que le silicium s'est déplacé pendant qu'il était maintenu à haute température. Cette volatilité apparente peut dans chaque cas être expliquée par la formation temporaire et la dissociation de certains composés. C'est ainsi que lorsqu'on fait éclater l'arc voltaïque entre deux pôles de silicium dans un atmosphère d'hydrogène, les pôles se recouvrent de silicium amorphe; il est probable qu'il s'est formé temporairement de l'hydrogène silicié, lequel est décomposé par l'étincelle ou la haute température. Lorsqu'on décompose l'hydrogène silicié, on obtient en effet le métalloïde sous une forme brune amorphe, tout à fait analogue à la précédente.

On constate un autre cas de volatilité apparente dans la préparation du silicium en aiguilles, c'est-à-dire dans l'action du chlorure ou du fluorure de silicium sur l'aluminium; quand on retire les nacelles, on les trouve remplies de grandes et belles aiguilles disposées de telle façon qu'on pourrait croire que le silicium ou l'aluminium sont volatils. MM. Troost et Hautefeuille ont donné l'explication de ce fait en montrant qu'il est dû à la formation de sous-chlorures et de sous fluorures qui se décomposent ensuite avec mise en liberté de silicium.

Un dernier et très important exemple de volatilité apparente a été signalé par MM. Schutzemberger et Colson : c'est celui de la volatilisation du silicium qu'on chauffe à l'air; le silicium est presque inoxydable, mais il s'unit au contraire à l'azote avec facilité à la température du rouge blanc, et c'est à l'azoture formé qu'il faut attribuer la volatilisation du métalloïde.

L'azote, en présence de matières réductrices comme le charbon, paraît même capable de déterminer la décomposition de la silice et la volatilisation du silicium à l'état d'azoture. C'est un cas qui peut se présenter fréquemment. Il en résulte que lorsqu'on veut éviter soit la réduction de la silice, soit la volatilisation du silicium, il ne faut chauffer les matières qu'enfouies dans la brasque titanifère (mélange de charbon et de rutile) préconisée par H. Deville pour empêcher toute transsudation de l'azote. Si l'on répète l'expérience de MM. Schutzemberger et Colson sur la non-volatilité du silicium sans avoir soin d'employer la brasque titanifère, on constate que le platine est fortement attaqué par le silicium qui a été volatilisé.

*Dureté.* — Le silicium cristallisé possède une dureté de 6 à 7 environ par rapport à l'échelle de Mohs; il raye le verre et n'entame pas la topaze. Les aiguilles de silicium à sommet triangulaire peuvent servir à couper le verre à la façon du diamant.

*Densité.* — La densité du silicium cristallisé est égale à 2,490 à 10°. Cette densité est celle qui a été déterminée par Wœhler sur le silicium graphitoïde. On trouve encore comme indications de densités du silicium : 2,34 Rammelsberg, 2,197 Winkler. Ces variations tiennent probablement à des différences dans la pureté des

produits employés. Le silicium fondu possède la même densité que le silicium cristallisé (Troost et Hautfeuille). On ne possède pas d'indications certaines sur la densité du silicium amorphe calciné ou non calciné. En définitive, on voit qu'il règne une certaine incertitude sur la valeur exacte de la densité du silicium cristallisé, et qu'on ne connaît pas du tout celle du silicium amorphe.

*Volume atomique.* — Le volume atomique du silicium cristallisé, en adoptant pour la densité le nombre de Wœhler, soit 2,49, est égal à 11,2. Il n'est pas en rapport simple avec le volume atomique du diamant (3,4).

*Coefficient de dilatation.* — Fizeau a déterminé les constantes de dilatation du silicium cristallisé; le cœfficient de dilatation linéaire est égal à 0,00000276. L'allongement de l'unité de longueur passant de 0° à 100° est égal à 0,000291.

*Chaleur spécifique.* — H. Weber a montré que la chaleur spécifique du silicium varie rapidement avec la température; les anciennes déterminations faites pour une seule température, par Regnault et Kopp, n'ont donc plus qu'une importance bien diminuée.

Regnault a trouvé la même chaleur spécifique pour le silicium fondu et le silicium cristallisé, ce qui était bien probable, puisque le silicium fondu cristallise par refroidissement. Regnault indique comme moyenne :

| | |
|---|---|
| Si fondu | 0,1750 |
| Si cristallisé | 0,1774 |

Kopp au contraire a trouvé des différences, il indique :

| | |
|---|---|
| Si fondu | 0,138 |
| Si cristallisé | 0,165 |
| Si amorphe | 0,214 |

Enfin voici le tableau des déterminations de H. Weber. Il opérait avec deux calorimètres à glace de Bunsen et déduisait la température avec l'un en y laissant tomber un morceau de platine dont il avait déterminé d'avance la chaleur spécifique.

| CHALEUR SPÉCIFIQUE VRAIE A | |
|---|---|
| — 39,07 | 0,1360 |
| + 43,13 | 0,1697 |
| + 71,07 | 0,1833 |
| + 100,09 | 0,1901 |
| + 156,6 | 0,1964 |
| + 212,00 | 0,2041 |
| + 232,03 | 0,2029 |

La chaleur atomique à — 40° est donc égale à 3,8; à 260 elle est égale à 5,68, et s'approche par conséquent du nombre voulu par la loi de Dulong et Petit.

*Chaleur de transformation.* — MM. Troost et Hautefeuille ont déterminé la chaleur de transformation du silicium amorphe en silicium cristallisé. Ils ont opéré

en dissolvant chacune de ces variétés dans l'eau régale nitrofluorhydrique et en mesurant la chaleur dégagée ; on trouve ainsi que 1 gramme Si amorphe dégage 290 calories, pour se transformer en Si cristallisé, d'où 1 at. Si am. = 28 grammes dégage 8,12 Cal. pour sa transformation.

Cette quantité de chaleur est plus que double de celle que dégage 1 at. de charbon = 12 grammes pour se transformer en diamant ($3^{c.}$,0).

MM. Troost et Hautefeuille n'indiquent pas dans leur mémoire de quel silicium amorphe ils sont partis ; il est probable que c'est du silicium amorphe calciné. Il y aurait donc encore à déterminer la chaleur de transformation du silicium produit à basse température en silicium dense et calciné. Cette quantité doit être assez notable, car on a mentionné au commencement de cette étude que cette transformation était accompagnée d'un changement notable dans les propriétés du corps.

Le silicium fondu dégage en se dissolvant la même quantité de chaleur que le silicium cristallisé.

*Propriétés optiques, indices.* — L'indice de réfraction du silicium est, d'après Miller, égal à 3,736 (?).

L'énergie réfractive spécifique $\left(\frac{n^2-1}{d}\right)$ du silicium, calculée avec les données optiques du tétrachlorure, est égale à 0,2821.

L'équivalent de réfraction $\left(\frac{n-1}{d} \times m,\ m \text{ étant le poids moléculaire}\right)$ est égal à 7,9 (Haagen), à 6,27 (Schrauf, calculé à partir de la silice).

*Spectre.* — MM. Troost et Hautefeuille ont étudié le spectre du silicium en faisant jaillir une étincelle électrique entre deux pointes de silicium dans l'air. Ce spectre montre des lignes brillantes dans toutes les couleurs, avec un grand espace sombre au commencement du bleu, et trois maxima.

On peut aussi opérer en illuminant électriquement les vapeurs raréfiées des dérivés volatils. La comparaison des spectres du chlorure de silicium et du fluorure de silicium indique les raies suivantes comme spéciales à cet élément (Salet).

Spectre électrique :

| | | |
|---|---|---|
| α | 657 | |
| | 635 | |
| β | 599,5 | |
| | 597 | |
| γ | 505,8 | |
| | 504 | |
| δ | 445 | vague |
| | 441 | |
| ε | 413 | |
| ζ | 388 | vague. |

Le spectre de combustion du silicium varie avec le composé que l'on emploie. Mitscherlich, en faisant brûler un mélange d'hydrogène et de fluorure de silicium,

n'a obtenu qu'un spectre continu, avec l'hydrogène et les chlorure, bromure, iodure de silicium et injection d'air autour de la flamme, on observe un spectre de bandes (Salet). Les milieux de ces bandes ne coïncident pas avec les raies du spectre électrique. Le tableau ci-dessous fait connaître les longueurs d'onde.

SPECTRE DE COMBUSTION

| Chlorure de silicium. | Bromure de silicium. | Iodure de silicium. |
|---|---|---|
| 622 | 620 | 620 |
| 612, 605 faible | 605 très faible | |
| 595 | 595 | 595 |
| 587, 578 faible | 579 faible. | |
| 567 δ | 567 | 567 |
| 559, 551 faible | 556, 548 faible | 551 faible |
| 545 β | 545 | 545 |
| 537, 527 faible | 535, 527 faible | 533 faible |
| 522 α | 522 | 522 |
| 514 faible | | |
| 507 | 507 | 507 |
| 501 γ | 501 | |
| 495 très faible | 495 très faible | 495 |
| 487,5 ε | 487,5 faible | 488 |
| 481 | | |
| 474 très faible | 477 faible | |
| 469 | | |
| 465 très faible | | |
| 457 faible | | |
| 452 très faible | | |
| 446 faible. | | |

On n'obtient pas le spectre de bandes par la combustion de l'hydrogène silicié.

Les vapeurs des composés haloïdes du silicium possèdent la propriété de devenir facilement lumineuses à basse température, sous l'influence de l'électricité; on aperçoit entre les électrodes une auréole diffuse dont le spectre est continu; pour obtenir ce spectre il faut éviter avec soin toute interruption dans le circuit. Cette propriété est employée par Alvergniat pour construire les tubes lumineux par frottement.

*Propriétés électriques.* — Le silicium amorphe ne conduit pas l'électricité (Berzélius).

Le silicium cristallisé ou fondu possède une certaine conductibilité; on ne pos-

sède pas de mesures numériques exactes, mais on peut se faire une idée de sa grandeur d'après les faits suivants. Un courant qui traverse des cristaux de silicium produit un effet calorifique intense par suite de la résistance qu'il éprouve à les traverser. L'expérience suivante, qui est de Becquerel, le montre : Si l'on met du silicium en petits cristaux cylindroïdes dans une capsule de platine en communication avec un des pôles d'une pile et que l'on ferme le circuit avec un fil de platine ou ne touchant qu'un des cristaux, on voit aussitôt ce dernier devenir incandescent ainsi que les cristaux adjacents. En élevant le fil, tous les cristaux se suivent en formant une chaîne ayant une température rouge blanc.

Cependant on peut faire jaillir l'arc voltaïque ou l'étincelle électrique entre 2 pôles de silicium fondu. M. Friedel a observé que lorsqu'on chauffe au rouge du silicium en aiguilles dans de la vapeur de chlorure de silicium, ce silicium se purifie et s'agglomère, et peut alors servir de conducteur pour l'arc voltaïque.

Le silicium en poudre est fortement magnétique.

## PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

Le fait que le silicium se présente toujours à nous dans la nature à l'état de silice, et aussi la grande tendance qu'ont presque tous les autres dérivés du silicium à se transformer en silice, pourrait faire logiquement penser que l'union directe du silicium et l'oxygène doit s'effectuer avec facilité. C'est pourtant le contraire qui a lieu. Les variétés de silicium qu'on obtient le plus facilement, c'est-à-dire les variétés cristallisées, fondues, ou même seulement calcinées à haute température sont à peu près inoxydables directement. Voici la gradation de l'action de l'oxygène pour les diverses variétés : Le silicium cristallisé ou fondu peut être chauffé au blanc sans qu'il brûle; sans qu'il change de poids suivant certains auteurs, en s'oxydant très lentement à la surface suivant d'autres.

Le silicium calciné à haute température est peut-être un peu moins difficilement oxydable que les variétés précédentes.

Le silicium amorphe de Berzélius était assez facilement inflammable et brûlait avec une certaine vivacité.

Les corps ordinairement employés comme oxydants énergiques à haute température n'exercent leur action qu'avec une grande difficulté; ainsi l'azotate et le chlorate de potasse n'attaquent le silicium qu'à la température du blanc.

Le carbonate de potasse au contraire, dès la température rouge, est décomposé par le silicium avec énergie, car l'action est accompagnée d'un vif dégagement de lumière ; il y a production de silice et il se dégage de l'oxyde de carbone.

La difficulté que le silicium montre à se laisser attaquer par l'oxygène à haute température est peut-être plus apparente que réelle; il serait possible par exemple qu'elle tienne simplement à ce que le métalloïde se revête d'une couche protectrice de silice; son indifférence vis-à-vis de l'oxygène est en effet absolument anomale : il s'unit avec bien plus de facilité avec des corps pour lesquels il possède une affinité bien moins grande si l'on base la mesure de celle-ci sur les chaleurs de combinaisons.

Ainsi : il s'unit au chlore dès la température du rouge naissant pour se transformer en tétrachlorure $SiCl^4$. Il s'unit de même au brome et à l'iode.

Il décompose le gaz chlorhydrique au rouge naissant avec production d'un mélange de tétrachlorure de silicium $SiCl^4$ et de silicichloroforme $SiCl^3H$.

Il agit d'une manière analogue sur les acides bromhydrique et iodhydrique. Toutes ces actions correspondent cependant à des dégagements de chaleur bien moindres que celui qui correspond à la formation de la silice. L'indifférence de l'oxygène pour le silicium ne devrait pas avoir lieu et provient d'une cause encore inexpliquée.

L'azote possède une affinité très marquée pour le silicium, chauffé à très haute température; deux azotures fixes ou difficilement volatils prennent ainsi naissance. Ils correspondent aux formules $Si^2Az^3$ et probablement $(Si^3Az^4)$.

Le charbon solide attaque le silicium à la température blanche; il se forme un composé excessivement inattaquable, et dont la composition est représentée par $(SiC^2)$.

L'hydrogène ne s'unit pas directement au silicium, même sous l'influence de l'électricité. Cependant en faisant jaillir l'arc voltaïque dans une atmosphère d'hydrogène entre deux pôles de silicium, on constate que les pôles se recouvre de silicium amorphe, tel qu'on l'obtient par la décomposition de l'hydrogène silicié; ce gaz ou un autre dérivé hydrogéné du silicium s'est donc peut-être formé temporairement.

Le silicium s'unit facilement avec certains métaux; il se dissout au contraire dans d'autres, mais sans former avec eux des combinaisons stables, car il s'en sépare par refroidissement.

Ainsi l'aluminium et le zinc dissolvent une assez grande quantité de silicium qu'ils laissent déposer à l'état cristallisé; c'est sur cette propriété qu'est fondée la préparation des cristaux. Le zinc même ne garde à l'état combiné que de très faibles doses de silicium.

Au contraire, le calcium, le fer, le magnésium, le manganèse, le cuivre, le platine donnent lieu à de véritables siliciures métalliques, plus ou moins mal connus encore, mais dont l'existence est incontestable. Le platine, en particulier, est transformé avec une telle facilité en siliciure de platine fusible qu'il faut éviter de chauffer au rouge le silicium dans des capsules de ce métal.

Les lessives concentrées de potasse ou de soude dissolvent avec facilité le silicium amorphe non calciné, mais elles ne dissolvent plus qu'avec une très grande lenteur les autres variétés. Il y a dégagement d'hydrogène.

Tous les acides, en général, sont sans action sur le silicium. Cependant l'acide fluorhydrique dissout la variété amorphe non calcinée; il n'attaque pas du tout les autres variétés. Pour dissoudre celles-ci dans une liqueur acide, il faut employer une eau régale nitrofluorhydrique, c'est-à-dire formée par un mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique.

## ANALYSE

L'analyse des divers siliciums n'a malheureusement pas été faite d'une façon sérieuse et leur pureté est plus que douteuse.

Le premier silicium amorphe de Berzélius, c'est-à-dire la variété active, n'a pas été analysé du tout.

Le silicium amorphe calciné a été l'objet d'une transformation en silice, faite par Berzélius. Ce savant a trouvé les nombres 48,7 et 48,08 pour la proportion de silicium fournissant 100 parties de silice. La théorie voudrait 46,6 %.

Deville a transformé le silicium octaédrique en silice et a trouvé qu'il faut 48,6 de silicium pour produire 100 de silice. (Théorie, 46,6.)

On voit que les substances obtenues étaient loin d'être pures.

# SILICIURES MÉTALLIQUES

Nous ne décrirons pas ici avec détail les divers siliciures métalliques; chacun d'eux sera étudié au cours de l'histoire du métal qu'il renferme. Nous énumérerons seulement les principaux d'entre eux en mentionnant leurs propriétés principales, afin qu'on puisse juger leur manière d'être générale.

Ce sujet n'est du reste connu que très imparfaitement; les divers siliciures qu'on a décrits sont peu définis. On a pour quelques-uns d'entre eux représenté leur composition par des formules, mais, en général, les formules indiquées ne doivent pas être considérées comme sérieusement établies.

Si l'on cite l'opinion de H. Deville, qui considère certains siliciures comme des espèces d'alliages, le silicium jouant le rôle d'un corps intermédiaire entre les métaux et les métalloïdes;

Si l'on ajoute que d'autres siliciures se rapprochent beaucoup des arséniures et des phosphures, tant par leurs modes de formation que par leurs propriétés, on aura représenté d'une façon très exacte leurs manières d'être.

On obtient surtout les siliciures en fondant ensemble le silicium et le métal. On peut cependant préparer certains d'entre eux par des réactions chimiques telles que la réduction du chlorure par le métal. On obtient enfin des siliciures tout différents des précédents en réduisant des solutions de sels métalliques par l'hydrogène silicié.

Les siliciures sont en général gris, cassants, cristallins et fusibles. Certains sont facilement attaquables par les acides; d'autres au contraire sont remarquablement inaltérables; l'eau régale même ne les dissout qu'avec difficulté. Leur attaque est accompagnée de formation de silice, avec dégagement, soit d'hydrogène silicié gazeux mêlé d'un excès d'hydrogène, soit d'hydrogène seul.

Les divers métaux du reste se comportent très différemment vis-à-vis du silicium. Certains le dissolvent en s'y combinant et restent à froid à l'état de siliciures. D'autres le dissolvent à chaud pendant qu'ils sont fondus, mais l'abandonnent à l'état libre et cristallisé, pendant le refroidissement, et n'en gardent qu'une proportion presque nulle à l'état combiné. (Deville.)

Le silicium communique en général une certaine dureté aux métaux, et les rend aigres et cassants.

*Siliciures de potassium et de sodium.* — Les métaux alcalins ne se combinent pas au silicium, d'après Winckler.

*Siliciure de calcium.* — On l'a obtenu par réaction du chlorure de calcium, du silicium et du sodium (Wœhler). Le produit décrit était très impur et de composition variable, mais paraissait se rapprocher de la formule $Si^2Ca$. Il se présentait sous l'aspect d'une masse métallique, d'un gris de plomb, facilement attaquable par les acides. Il est altéré par l'humidité.

*Siliciure de magnésium.* — On obtient ce corps par réaction du chlorure de magnésium, du fluosilicate de soude et du sodium (Wœhler). C'est un produit de composition très variable et non défini, qui se présente sous l'aspect de globules métalliques. Wœhler lui assigne la formule $Si^2Mg^3$ et le suppose composé des deux siliciures $SiMg^2$ et SiMg. Gunther note ce silicium $Si^5Mg^5$.

Il est facilement attaqué par les acides avec dégagement d'hydrogène silicié spontanément inflammable et mêlé d'un excès d'hydrogène.

*Siliciure de plomb.* — On ne peut pas combiner le silicium au plomb, d'après Winckler. Berzélius dit cependant qu'en fondant ensemble du silicium et du plomb ces corps se combinent et que le culot métallique est attaqué par les acides avec formation de silice.

*Siliciure de mercure.* — Le mercure et le silicium n'ont aucune affinité l'un pour l'autre.

*Siliciure de zinc.* — Le zinc fondu dissout une forte proportion de silicium, mais il le laisse déposer à l'état libre et cristallisé pendant le refroidissement et la consolidation. Il est douteux qu'il en conserve à l'état combiné.

*Siliciure d'étain.* — L'étain dissout une notable quantité de silicium, mais lorsqu'on attaque le culot métallique par un acide, on trouve presque tout le silicium à l'état libre. Une petite proportion cependant devrait être combinée, car il y a séparation d'une certaine dose de silice.

*Siliciure d'aluminium.* — L'aluminium fondu dissout abondamment le silicium mais la majeure partie de ce métalloïde se dépose à l'état cristallisé pendant le refroidissement. Winckler a analysé la gangue d'aluminium saturé de silicium qui empâte les cristaux de silicium et lui a trouvé une composition répondant à la formule $Al^2Si^5$. (Si = 21).

*Siliciure de manganèse.* — On peut le préparer en utilisant une réaction analogue à celle qui a été employée pour la préparation du siliciure de magnésium, ou bien en réduisant la silice et le bioxyde de manganèse par le charbon. Sa composition est variable ; il se présente sous l'aspect d'une matière grise foncée, métallique, qui devient inattaquable aux acides lorsqu'elle contient plusieurs centièmes de silicium.

*Siliciures de fer.* — Le silicium et le fer se combinent aisément et l'on peut préparer les siliciures soit directement par l'action du silicium sur le fer ; soit par réduction de la silice par le métal en présence du charbon ; soit par réduction du chlorure de silicium par le fer. Ces combinaisons présentent des compositions très variables ; M. Fremy a décrit un corps défini cristallisé, correspondant à la formule $FeSi$ et contenant plus de 30 pour 100 de silicium.

Le silicium, lorsqu'il est combiné au fer dans la proportion de quelques centièmes, le rend cassant ; aussi joue-t-il un rôle dans la fabrication des aciers. Ce n'est pas ici le lieu de développer ce sujet.

Les siliciures de fer, lorsqu'ils sont assez riches en silicium, ne sont plus attaquables aux acides ni même à l'eau régale.

*Siliciures de cuivre.* — Le silicium et le cuivre s'unissent en de nombreuses proportions, mais ne paraissant pas correspondre à des composés définis. Deville et Caron ont décrit des siliciures de cuivre de couleur claire, qui sont durs et doués de propriétés utiles pour les applications industrielles.

Le silicium à la dose de quelques centièmes rend le cuivre moins malléable.

On obtient un siliciure de cuivre d'un tout autre ordre en réduisant une solution de sulfate de cuivre par l'hydrogène silicié. Il se présente sous l'aspect d'un précipité brun-rouge très altérable. On ne connaît pas sa composition.

*Siliciures de bismuth et d'antimoine.* — Le silicium se combine aisément avec le bismuth et l'antimoine, et en proportions très diverses ; on n'a pas décrit de composé défini.

*Siliciures d'argent et d'or.* — L'argent et l'or s'unissent aisément au silicium ; parmi ces composés qui peuvent présenter des compositions très variables, on n'a pas décrit de corps défini.

Une proportion de quelques centièmes de silicium rend ces métaux moins malléables et même cassants.

*Siliciures de platine.* — Les siliciures de platine se forment avec facilité ; il suffit de chauffer le métal et le silicium au rouge ; il suffit même que la silice et le platine se trouvent au rouge en présence d'un corps réducteur tel que le charbon. On voit, par conséquent, qu'il est souvent important en analyse de se mettre en garde contre leur formation. Les siliciures de platine qui ont été obtenus jusqu'à présent paraissent être des corps assez peu définis ; leur composition est très variable. Winkler a décrit une masse cristalline blanche correspondant à la formule $PtSi^3$ $(Si=21)$.

Les siliciures de platine sont plus fusibles que le métal qu'ils contiennent. Ils sont très difficilement attaqués par l'eau régale.

# COMPOSÉS CARBOSILICIÉS

---

MM. Schutzemberger et Colson ont fait connaître une famille nouvelle de dérivés du silicium; ce sont des composés contenant du silicium combiné au carbone et à divers métalloïdes, oxygène, soufre ou azote.

Ce qui rend ces corps particulièrement intéressants, c'est leur extrême inaltérabilité. On peut les faire bouillir avec des solutions alcalines, les traiter par l'acide fluorhydrique concentré sans les altérer. On peut même les chauffer au rouge vif dans une atmosphère d'oxygène sans leur faire perdre plus de 2 à 3 centièmes de carbone à l'état d'acide carbonique. Pour les analyser il est nécessaire :

1° De doser le silicium par une attaque avec un alcali fondu au rouge, ce qui produit de la silice.

2° De doser le carbone et l'azote par une combustion faite en mélangeant la matière avec un mélange de chromate de plomb fondu et pulvérisé et de litharge.

Ces corps prennent naissance toutes les fois que du silicium libre se trouve au rouge vif en contact soit avec du charbon, soit avec des matières carbonées, hydrocarbures, cyanogène, même acide carbonique et oxyde de carbone.

On voit donc qu'ils doivent souvent jouer un rôle important dans les réactions du silicium.

*Silicium et carbone.* — Le plus simple d'entre eux ne renferme que du silicium et du carbone. Lorsque l'on chauffe au rouge vif du silicium en contact avec du noir de fumée, on obtient un corps qui renferme les deux corps simples unis ensemble, mais en proportions variables.

Pour obtenir un composé défini, il est préférable d'opérer comme il suit. On chauffe au rouge vif du silicium placé dans une nacelle de porcelaine contenue dans un tube de porcelaine et l'on fait passer à travers le tube un courant d'hydrogène chargé de vapeurs de benzine. On arrête l'opération après quelques heures de chauffe. On purifie par digestion avec une lessive alcaline, puis avec de l'acide fluorhydrique. On chauffe au rouge dans un courant d'oxygène, ce qui brûle le charbon non combiné. Finalement il reste une matière verte, qui est inaltérable, comme on le voit par toutes les actions violentes auxquelles elle a été soumise.

Elle répond à la formule $SiC^2$.

*Silicium, carbone et oxygène.* — On peut obtenir des composés de silicium,

de carbone et d'oxygène qui présentent diverses compositions. Le mieux défini s'obtient dans les conditions suivantes. On chauffe au rouge vif du silicium dans une atmosphère de gaz carbonique en ayant soin de renouveler celui-ci tant qu'il est absorbé par le silicium. On trouve après l'opération que le silicium est recouvert par une poudre d'un blanc verdâtre.

On purifie ce produit en le soumettant aux traitements indiqués pour le corps précédent. Il reste finalement une matière verdâtre, inattaquable aux lessives alcalines, à l'acide fluorhydrique, ainsi que par l'oxygène au rouge.

Sa formule est $(SiCO)^n$.

La réaction génératrice peut être représentée par l'équation :

$$3Si + 2CO^2 = SiO^2 + 2\,(SiCO).$$

On obtient encore ce même composé par l'action de l'oxyde de carbone sur le silicium, mais l'union est plus lente que dans le cas précédent.

Lorsqu'au lieu d'opérer comme il a été dit, on chauffe le silicium dans un courant lent de gaz carbonique, qui par conséquent peut entraîner certains produits formés, on obtient, d'après M. Colson, un composé différent dont la composition répond à la formule $Si^4C^4O^2$.

En chauffant du silicium et du noir de fumée au feu de forge dans des creusets de charbon protégés des transsudations d'azote par la brasque titanifère, M. Colson a obtenu un dérivé correspondant à la formule $Si^2C^3O^2$.

Enfin, lors de la préparation du carbure $SiC^2$, on obtient comme produit secondaire une matière blanche qui contient toujours de l'oxygène en forte proportion ; la composition n'en est pas fixe, mais l'analyse indique souvent plus d'oxygène qu'il n'est nécessaire pour la formule $SiCO^2$. Cet oxygène provient des nacelles de porcelaine qui sont fortement attaquées.

*Silicium, carbone et soufre.* — M. Colson obtient par l'action du sulfure de carbone sur le silicium chauffé au rouge vif, entre autres produits, une matière verdâtre qui résiste à l'action de la potasse bouillante.

Sa composition répond à la formule $Si^4C^4S$.

Cette matière ne résiste pas à l'action de l'acide fluorhydrique qui dégage de l'hydrogène sulfuré. Elle n'est altérée que très difficilement par l'oxygène au rouge avec dégagement de $SO^2$ ; son poids pendant cette attaque ne varie pas ; elle s'est transformée dans le dérivé oxydé $Si^4C^4O^2$.

*Silicium, carbone et azote.* — Ce composé prend naissance lorsqu'on chauffe au rouge vif du silicium et du charbon dans une atmosphère d'azote. Sa formule est $Si^2C^2Az$.

Cette matière se présente sous l'aspect d'une poudre verdâtre ; inattaquable aux lessives alcalines bouillantes et à l'acide fluorhydrique ; résistant à l'action de l'oxygène au rouge. Fondue avec de la potasse, elle dégage de l'ammoniaque et produit de la silice.

Cet azoto-carbure de silicium se forme en abondance lorsque l'on fait passer un courant de cyanogène sur du silicium chauffé au blanc.

# AZOTURES DE SILICIUM

L'affinité du silicium pour l'azote est très notable; non seulement ces deux corps sont capables de s'unir entre eux, mais la silice même paraît pouvoir être réduite par l'azote en présence du charbon pour donner des azotures et des composés azotocarbosiliciés.

MM. Schutzemberger et Colson ont montré que lorsqu'on chauffait au blanc soit du silicium libre, soit de la silice et du charbon, sans avoir soin d'entourer le creuset qui les contient d'un autre contenant de la brasque titanifère, il y a toujours du silicium volatilisé; mais que si l'on avait soin d'empêcher l'action de l'azote à l'aide de ladite brasque, la volatilisation du silicium était nulle.

MM. Schutzemberger et Colson ont obtenu un azoture dont la formule est $Si^2Az^3$. Pour préparer ce corps on chauffe à la température blanche du silicium placé dans une nacelle de porcelaine contenue elle-même dans un tube de porcelaine au travers duquel on fait passer un courant lent d'azote. Le silicium est converti en une matière blanche que l'on purifie par digestion dans une lessive alcaline, puis dans de l'acide fluorhydrique où elle se dissout en partie. Le résidu insoluble correspond à la formule $Si^2Az^3$.

Ce corps est le seul azoture de silicium dont la formule soit certaine et l'existence bien établie. MM. Deville et Wœhler, qui ont les premiers étudié l'action de l'azote de l'air sur le silicium, opéraient en chauffant à la température blanche du silicium contenu dans un creuset en charbon de cornue, enfoui dans un autre creuset et brasqué au noir de fumée. Les produits ainsi obtenus, qu'ils considéraient comme un azoture, contiennent au moins deux corps, l'un verdâtre et l'autre blanc. Le premier, excessivement inattaquable, auquel depuis on avait assigné la formule SiAz, contient du carbone. M. Schutzemberger a montré en effet, lors de la découverte des composés carbosiliciés, que c'est en réalité un carboazoture correspondant à la formule $Si^2C^2Az$. Le charbon dans ce corps est si intimement lié au silicium, qu'une calcination dans l'oxygène ne lui fait perdre que des traces de carbone à l'état d'acide carbonique.

La matière blanche qui se produit conjointement à la matière verdâtre n'a pas pu être obtenue à l'état de pureté. M. Schutzemberger indique comme probable la formule $Si^3Az^4$, en se basant sur ce que l'acide fluorhydrique concentré dissout cette matière sans dégagement de gaz. La réaction serait en effet exprimable par l'équation :

$$Si^3Az^4 + 12HF = 3SiF^4 + 4AzH^3.$$

On obtient des composés complexes en opérant comme il suit. On fait arriver un courant de gaz ammoniac sec dans un ballon qui contient du chlorure de silicium $SiCl^4$. Celui-ci se convertit en une masse pulvérulente blanche. Cette masse, chauffée au rouge sombre, dégage du chlorhydrate d'ammoniaque et finit par laisser une poudre blanche légère.

Cette poudre est décomposée par l'eau en ammoniaque, acide chlorhydrique et silice. Sa composition peut être représentée par la formule complexe

$$Si^8Az^{10}Cl^5H.$$

Lorsqu'on chauffe, au rouge vif et pendant très longtemps, cette matière dans un courant de gaz ammoniac sec, elle finit par perdre tout son chlore et se transforme en un autre corps.

Celui-ci, qui se présente aussi sous l'aspect d'une poudre blanche, est inattaquable par l'eau, soluble dans les alcalis caustiques, mais avec une certaine difficulté. Sa composition répond à la formule $Si^2Az^3H$, qu'on peut rapprocher, comme on voit, de celle de l'azoture $(Si^2Az^3)^n$, obtenu directement par réaction entre l'azote et le silicium.

# ACIDE SILICIQUE OU SILICE

$SiO^2$.

---

La silice est le seul dérivé du silicium qui ne contienne que de l'oxygène et du silicium. On la connaît à l'état anhydre et cristallisé ; à l'état anhydre et amorphe ; à l'état hydraté, amorphe, formant avec l'eau de nombreux hydrates peu stables et mal définis.

La silice est l'un des corps les plus importants et les plus répandus sur la terre. D'abord et surtout à l'état de combinaison avec les bases, car les innombrables silicates naturels constituent l'immense majorité des roches et des terrains ; puis à l'état de liberté, car en tant que quartz ou que silice amorphe elle se rencontre abondamment dans les formations de tous les âges.

*Préparation.* — Lorsque l'on veut préparer de la silice anhydre pure, et dans un grand état de division, le procédé le plus rapide consiste à précipiter une solution moyennement concentrée d'un silicate alcalin par de l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi une matière gélatineuse qu'il est difficile de laver sous cet état.

Il est préférable de chauffer le précipité jusqu'à la disparition de l'acide chlorhydrique qui l'imprégnait, ainsi que de la majeure partie de son eau de combinaison. La silice s'est alors transformée en une matière plus grenue qu'on peut laver plus facilement. Il suffit ensuite de la chauffer au rouge pour l'anhydrifier complètement.

Un procédé qui fournit une matière plus pure, mais qui est plus incommode à suivre, surtout si l'on veut préparer des quantités un peu fortes de matière, consiste à décomposer du fluorure de silicium par l'eau. On sait qu'un tiers de la silice se précipite. Il suffit de sécher, de laver, de calciner au rouge pour avoir un produit offrant des garanties de pureté plus certaines que celui préparé par la méthode précédente.

On peut aussi étonner le quartz en le chauffant au rouge, puis en le plongeant dans l'eau froide; il se laisse ensuite plus facilement pulvériser.

### PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES.

La silice cristallisée ou amorphe est fusible, mais seulement avec une extrême difficulté : elle a été fondue par Gaudin au chalumeau à gaz oxhydrique et par H. Deville dans un violent feu de forge. La température maximum qu'on obtient par ce dernier moyen est la limite minimum à laquelle la silice peut fondre, car la fusion qui s'opère sur les petits fragments ne s'opère pas sur de gros cristaux ou dans les doubles creusets.

La silice en fusion peut être étirée en fils comme le verre fondu.

On connaît la silice anhydre amorphe sous plusieurs états qui ne sont pas identiques entre eux, puisque les densités présentent un grand nombre de valeurs différentes ; cependant la plupart de ces états amorphes sont mal séparés en tant que propriétés chimiques et ne se distinguent entre eux que par des différences souvent presque inappréciables dans l'intensité de leur action chimique ; par exemple, par la vitesse avec laquelle ils sont attaqués.

On connaît trois espèces de silice cristallisée ; elles portent les noms de quartz, de tridymite et d'asmannite.

Ces diverses modifications peuvent se rapporter à deux groupes généraux. Dans l'un, la silice possède une densité supérieure à 2,6 ou voisine de cette valeur ; telles sont les plus importantes des variétés cristallisées, le quartz et les matières compactes confusément cristallines, les agathes, les silex, etc.

L'autre groupe, dont la densité est voisine de 2,2, comprend les deux autres variétés cristallisées, la tridymite et l'asmannite, puis les variétés amorphes, la silice fondue, quelle que soit sa provenance, les silices précipitées dans différentes réactions et calcinées pour les anhydrifier.

Enfin à côté de ces groupes vient se placer un lot de silices peu hydratées, montrant tous les passages depuis la substance anhydre jusqu'aux matières véritablement hydratées.

Toutes ces silices sont attaquées dans les lessives alcalines très concentrées et bouillantes, ainsi que dans les solutions également chaudes et concentrées des carbonates alcalins. Elles sont aussi solubles dans l'acide fluorhydrique fumant ; la facilité avec laquelle elles se dissolvent est seulement très différente.

Le quartz (densité 2,65) n'est attaqué par les lessives alcalines bouillantes qu'avec une lenteur extrême et en quantités infimes ; pour le transformer en silicate, pratiquement, il est nécessaire de le traiter au rouge naissant par les hydrates alcalins fondus.

La variété dite silex pierre à feu, variété compacte mais appartenant au même groupe, car sa densité est d'environ 2,6, se dissout également avec la plus grande difficulté dans les hydrates alcalins ; cependant elle est transformée 4 fois plus vite que le quartz, lorsqu'on les traite dans des conditions expérimentales comparables.

Le carbonate de soude agit d'une manière analogue sur ces deux variétés. L'acide fluorhydrique fumant dissout complètement le quartz et la pierre à feu, mais lentement et sans dégagement de chaleur.

Les silices possédant une densité voisine de 2,2 sont bien plus altérables que les précédentes. Les variétés amorphes se dissolvent facilement dans les lessives alcalines chaudes ; elles se dissolvent quinze fois plus vite que le quartz dans les carbonates alcalins ; enfin lorsqu'on les projette dans l'acide fluorhydrique fumant, celui-ci s'échauffe et bouillonne, tant l'attaque se fait aisément.

Il est nécessaire ici de noter le manque de concordance des diverses données relatives à la tridymite, silice cristallisée dont la densité est égale à 2,3.

Certains auteurs la regardent comme insoluble dans les lessives alcalines ainsi que dans leurs carbonates ; cette donnée a été fréquemment reproduite dans les ouvrages usuels. D'autres auteurs, au contraire, la donnent comme plus facilement attaquée que le quartz. Rose, qui a reproduit artificiellement la tridymite en fondant de la silice avec du sel de phosphore, l'indique comme insoluble dans les alcalis.

M. Hautefeuille, qui l'a obtenue, artificiellement aussi, par l'action minéralisatrice du tungstate de soude, l'indique comme plus facilement attaquable que le quartz. L'opinion de Rose, qui considère cette variété comme non attaquable, ne peut pas être admise, avant confirmation expresse, étant données les indications contraires et ce que l'on sait sur la faible résistance de toutes les autres silices de densité voisine de 2,3.

Ces diverses modifications de la silice peuvent être transformées sous l'action de la chaleur ; H. Rose a montré qu'elles tendent toutes vers la production d'un type unique, d'une densité égale à 2,3 environ, lorsqu'on les soumet pendant longtemps à l'action d'une haute température. Tout d'abord lorsqu'on fond une silice quelconque, on obtient une matière amorphe vitreuse dont la densité est 2,2. Mais si l'on maintient longtemps cette matière à une température très élevée quoique insuffisante pour provoquer la fusion, la densité remonte vers le nombre 2,3. Au contraire, lorsqu'on chauffe du quartz porphyrisé dans un four à porcelaine, la poudre qui n'a pas fondu s'est agglomérée en partie, mais sa densité a baissé jusqu'à 2,329. La variété dite pierre à feu, ayant été traitée de même, a baissé de densité jusqu'à 2,23. La valeur 2,3 environ paraît donc être une limite correspondant à la densité d'une variété en laquelle toutes les autres tendent à se transformer par l'action de la chaleur.

M. Mallard a étudié la manière dont s'effectue la décomposition du carbonate de soude fondu avec de la silice ; si l'on mélange ces matières ensemble dans un creuset de platine, et si l'on chauffe sur un bec de gaz à des températures variées, on constate qu'à chaque température la perte en acide carbonique tend vers une limite fixe. Cette limite croît à mesure que la température est plus élevée. En mesurant la perte en acide carbonique après des intervalles de temps égaux entre eux, on constate que la réaction s'accomplit en suivant une marche régulière. Si l'on représente par $y$ la perte en acide carbonique par $x$ le temps, on a :

$$y = \frac{ax}{b + x}$$

Ce phénomène s'effectue donc suivant la même loi que celle qui préside à l'éthérification des alcools par les acides. On ne sait pas bien au juste quelle est la réaction antagoniste qui détermine la limite.

La silice est réduite au rouge par le potassium, avec formation de silicium

métallique ; la potasse formée réagit sur l'excès de silice, qu'elle transforme en silicate de potasse.

La silice n'est pas réduite directement par le charbon, au moins en totalité. Si l'on fait intervenir, en plus du charbon, un autre corps comme le chlore ou le brome, la réaction s'accomplit au rouge très vif, quoique avec lenteur ; il se forme du chlorure, ou du bromure de silicium et de l'oxyde de carbone. Nous montrerons plus loin que cette réaction correspond à une absorption de chaleur.

L'azote au rouge paraît aussi pouvoir, avec l'aide du carbone, réduire la silice.

Plusieurs métaux agissant toujours conjointement avec du carbone, et à la température blanche, réduisent aussi la silice ; tels sont le fer, le cuivre, l'argent, et surtout le platine, qui donne ainsi naissance à un siliciure de platine fusible.

## QUARTZ.

La substance naturelle connue sous le nom de quartz ou cristal de roche, est la plus commune et la plus importante des variétés cristallisées de silice. C'est sous cet état qu'elle se présente à l'état de liberté dans la plupart des roches, surtout des roches anciennes. Les échantillons les plus volumineux viennent des Alpes ; les échantillons les plus purs et les moins maclés, ceux qui peuvent être utilisés en optique, viennent de Madagascar ou du Brésil.

On a pu reproduire le quartz dans les laboratoires par plusieurs procédés ; Sénarmont préparait une solution aqueuse de silice soit en décomposant le chlorure de silicium par l'eau, soit en versant une solution étendue de silicate de soude dans de l'acide chlorhydrique étendu. La liqueur était ensuite enfermée dans des tubes de verre que l'on scellait, puis chauffée jusque vers 200 ou 300° en ayant soin que la variation de température soit très lente. Les tubes renfermaient après l'expérience une poudre cristalline formée de cristaux de quartz tout à fait semblables aux cristaux naturels.

M. Daubrée a obtenu le quartz cristallisé par l'action de la vapeur d'eau sur le verre à haute température.

M. Friedel a également reproduit le quartz par voie aqueuse en chauffant dans des tubes fermés, à haute température, une boue liquide formée d'eau, de silice, d'alumine et de silicate de potasse. Le grand intérêt que présente ce dernier mode de reproduction consiste en ce qu'il réalise des conditions expérimentales qui ont dû fréquemment se présenter dans la nature ; aussi, dans cette expérience, obtient-on conjointement au quartz des matières feldspathiques, notamment du feldspath orthose, dont l'association naturelle avec le quartz est si fréquente.

M. Hautefeuille a obtenu le quartz par un procédé différent, qui consiste à chauffer au rouge de la silice dans du tungstate de soude fondu. Dans ces conditions, si l'on porte la température jusqu'au rouge vif, on obtient la silice cristallisée sous la forme naturelle que nous étudierons plus bas sous le nom de tridymite. Si l'on ne pousse la température que jusqu'au point nécessaire pour maintenir le tungstate de soude fondu, on obtient alors la silice cristallisée sous forme de quartz.

*Propriétés.* — Le quartz cristallise dans le système ternaire ou rhomboédrique. Cependant la forme la plus habituelle simule aux yeux une symétrie hexagonale. Les cristaux sont formés extérieurement, en effet, par les faces du prisme hexagonal $e^2(112)$, du rhomboèdre primitif $p$ (100), du rhomboèdre inverse $e^{1/2}$ (221). Ces faces sont presque constantes, et souvent les faces $p$ et $e\frac{1}{2}$ également développées donnent au cristal l'aspect d'une symétrie réellement hexagonale; d'autres fois cependant les faces $p$ l'emportent en développement sur les faces $e^{1/2}$. Aux faces citées viennent se joindre fréquemment les facettes hémiédriques $s$ et $x$ (voir la figure).

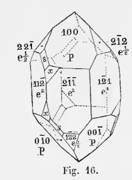


Fig. 16.

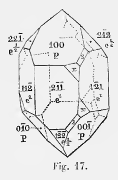


Fig. 17.

La facette $s$ est celle d'un solide appartenant à l'antihémiédrie ou hémiédrie à faces inclinées superposables, le ditrièdre ou hémi-isocéloèdre. La facette $x$ est celle d'un solide appartenant à l'hémiédrie holoaxe ou hémiédrie à faces inclinées non superposables ; c'est un hémiscalénoèdre.

Il existe des cristaux droits et des cristaux gauches non superposables et naturellement à cette dissymétrie correspond dans le quartz l'existence du pouvoir rotatoire. Il est facile, rien qu'à la vue d'un cristal doué de ses facettes hémiédriques, de savoir quel est le sens de son pouvoir rotatoire. Les cristaux dans lesquels, pour les facettes hémiédriques de la pyramide supérieure, la face $x$ est à la gauche de la face $s$, sont doués du pouvoir rotatoire à droite; ceux dans lesquels la facette $x$ est à la droite de la facette $s$ sont doués du pouvoir rotatoire à gauche.

Les cristaux de quartz peuvent présenter un nombre considérable de petites facettes différentes. Notamment la face $x$ peut présenter suivant les échantillons des caractéristiques différentes. Nous ne pouvons ici que renvoyer au traité de minéralogie de M. Descloizeaux, où les formes cristallines du quartz sont énumérées avec détail, ou bien au mémoire du même auteur, dans les *Annales de physique et de chimie*.

Les principaux angles des cristaux de quartz sont les suivants :

— forme primitive, rhomboèdre $p/p = 94°15'$
— rhomboèdre inverse $e^{1/2}/e^{1/2} = 94°15'$;
— faces adjacentes $p/e^{1/2} = 76°26'$
— faces adjacentes $pe^2 = e^{1/2}\,e^2 = 141°47'$.

Les cristaux de quartz sont souvent colorés et de façons diverses. La variété la plus ordinaire est celle des cristaux colorés d'une façon irrégulière en brun noirâtre;

ces cristaux sont appelés quartz enfumés. Cette coloration disparaît lorsqu'on chauffe les échantillons vers 200° ou 300°; elle paraît due à une matière organique qui y est contenue en proportions infinitésimales.

Les quartz jaunes ou fausses topazes changent aussi de teinte lorsqu'on les calcine légèrement.

Les quartzs améthystes sont colorés en violet.

Les cristaux de quartz sont souvent opaques et laiteux. S'ils sont à la fois laiteux et rosés, ils constituent le rubis de Bohême. Il y a des quartz rouge-brique, dits quartz hématoïdes, colorés par le peroxyde de fer.

Parfois le quartz contient, incrustées dans son intérieur, des substances étrangères.

Le quartz chloriteux est rempli de fines lamelles de chlorite.

L'œil-de-chat est un quartz pénétré de fibres d'amianthe.

La dureté du quartz est 7; c'est l'un des termes de l'échelle de dureté.

Sa densité est un peu différente suivant les échantillons, surtout évidemment lorsque la pureté varie. Sur 6 échantillons purs, Damour a trouvé des valeurs oscillant seulement entre 2,656 et 2,653; moyenne 2,655 à 15°. Les cristaux droits et les cristaux gauches possèdent la même densité.

Fizeau a mesuré, par son procédé bien connu, les coefficients de dilatation du quartz dans les directions principales. Il a trouvé pour le coefficient linéaire suivant l'axe cristallographique principal et pour une température moyenne de 40° :

$$\alpha = +\ 0,00000781.$$

La valeur de la variation du coefficient par rapport à la variation de température est :

$$\frac{\Delta\alpha}{\Delta\theta} = 1,77.$$

Les mêmes quantités pour les directions normales à l'axe sont :

$$\alpha' = +\ 0,00001419$$

$$\frac{\Delta\alpha'}{\Delta\theta} = 2,38.$$

Le coefficient de dilatation cubique du quartz est par suite égale à

$$\gamma = +\ 0,00003619$$

et

$$\frac{\Delta\gamma}{\Delta\theta} = 6,52.$$

Ces valeurs ne s'appliquent que depuis environ 0° jusque vers 70°.

Les dilatations des cristaux gauches et droits sont identiques.

La conductibilité du quartz pour la chaleur varie naturellement suivant diverses directions. Senarmont a montré que cette conductibilité était en accord avec la symétrie du cristal.

Sur une face artificielle normale à l'axe la courbe isotherme est un cercle. Sur

toutes les faces différemment placées la courbe est une ellipse dérivant, par section plane, d'un ellipsoïde allongé suivant l'axe ternaire du cristal.

M. Jannettaz a déterminé les constantes des sections elliptiques. Sur les plaques parallèles à l'axe du cristal le rapport des axes de l'ellipse est égal à 1,312. Sur les faces *p* et $e^{\frac{1}{2}}$ le rapport est le même ; il est égal à 1,108. La dissymétrie rotatoire ne se fait pas sentir dans ce phénomène.

Le quartz possède la double réfraction à un axe positive. La valeur de ses indices de réfraction a été mesurée avec grand soin notamment par Rudberg et par M. Mascart. Vu l'importance de cette constante pour un corps aussi employé que le quartz, nous rapporterons les nombres donnés par ces deux savants.

Indices du quartz d'après Rudberg à la température de 18° :

| Raies. | N. ordinaire. | N. extraordinaire. |
|---|---|---|
| B. | 1,54090 | 1,54990 |
| C. | 1,54181 | 1,54085 |
| D. | 1,54418 | 1,55328 |
| E. | 1,54711 | 1,55631 |
| F. | 1,54965 | 1,55894 |
| G. | 1,55425 | 1,56365 |
| H. | 1,55817 | 1,56772 |

Indices du quartz d'après Mascart :

| Raies. | N. ordinaire. | N. extraordinaire. |
|---|---|---|
| A. | 1,53902 | 1,54812 |
| B. | 1,54099 | 1,55002 |
| C. | 1,54188 | 1,55095 |
| D. | 1,54423 | 1,55338 |
| E. | 1,54718 | 1,55636 |
| F. | 1,54966 | 1,54897 |
| G. | 1,55429 | 1,56372 |
| H. | 1,55816 | 1,56770 |
| L. | 1,56019 | 1,56974 |
| M. | 1,56150 | 1,57121 |
| N. | 1,56400 | 1,57381 |
| O. | 1,56668 | 1,57659 |
| P. | 1,56842 | 1,57822 |
| Q. | | 1,57998 |
| R. | | 1,58273 |

M. Fizeau a vérifié avec soin que la dissymétrie rotatoire n'influe aucunement sur la valeur des indices de réfraction. Il a trouvé pour la raie D :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Quartz gauche. | 1,54446. | 1,55361. | $t = 16°,4$ |
| Quartz droit. | 1,54436. | 1,55365. | $t = 17°,8$ |

L'intensité de la double réfraction diminue peu à peu dans le quartz lorsque la température s'élève.

La dispersion des couleurs dans les spectres est faible. Le pouvoir dispersif est égal à 0,026, d'après Brewster.

Le quartz est doué de la polarisation rotatoire; cette propriété jointe à la pureté de la substance lui donne une importance extrême pour les expériences optiques.

Ce n'est pas ici le lieu d'insister sur la multiplicité de ses applications ; mais nous allons rapporter les différentes valeurs données pour ce pouvoir rotatoire.

M. Fizeau a vérifié que la valeur de la rotation gauche du plan de polarisation dans les quartz gauches était exactement égale à la valeur de la rotation droite dans les quartz droits.

Voici, d'après Biot, les valeurs de ce pouvoir rotatoire pour les lumières de diverses longueurs d'onde.

Rotation pour 1 millimètre de quartz :

| | Longueur d'onde. | Rotation. |
|---|---|---|
| Rouge extrême | 645 | 17° 29′ 47″ |
| Rouge | 628 | 18° 25′ 00″ |
| Rouge orangé | 596 | 20° 28′ 47″ |
| Orange jaune | 571 | 22° 18′ 49″ |
| Jaune | 550 | 24° 00′ 00″ |
| Jaune vert | 532 | 25° 40′ 31″ |
| Vert bleu | 492 | 30° 2′ 45″ |
| Bleu indigo | 459 | 34° 34′ 18″ |
| Indigo | 439 | 37° 51′ 58″ |
| Violet | 406 | 44° 4′ 58″ |

Les nombres obtenus depuis par les divers expérimentateurs sont voisins de ceux-là, mais un peu supérieurs. Pour la raie D, Biot avait trouvé la rotation par 1 millimètre égale à 20°,98.

Fizeau a trouvé, pour cette même raie, à la température de 12°, une valeur égale à 21°,76.

Stéphan a indiqué le nombre 21°,79.

Broch a indiqué 21°,67.

Voici les nombres donnés par M. Broch :

| Raies. | |
|---|---|
| B | 15°,30 |
| C | 10°,24 |
| D | 21°,67 |
| E | 27°,46 |
| F | 32°,50 |
| G | 42°,20 |

On peut mesurer la rotation en se servant de lumière blanche et de la teinte sensible, mais pour que ce procédé puisse s'appliquer au quartz, il faut que l'épaisseur de l'échantillon soit inférieure à 5 millimètres.

Voici le tableau des rotations comparées pour la teinte sensible et pour le jaune moyen :

| Épaisseur. | Rotation de la teinte sensible. | R. du jaune. |
|---|---|---|
| 0,400. . . . . . | 9°49′. . . . . . . | 9°25′ |
| 0,488. . . . . . | 11°30′. . . . . . | 11°30′ |
| 1,032. . . . . . | 25°00 . . . . . . | 24°17′ |
| 1,184. . . . . . | 28°30 . . . . . . | 27°52′ |
| 2,094. . . . . . | 50°00 . . . . . . | 49°17′ |
| 2,997. . . . . . | 70° . . . . . . . | 70°32′ |
| 5,478. . . . . . | 80° . . . . . . . | 81°51′ |

Le pouvoir rotatoire du quartz varie avec la température ; il augmente pendant que la température s'élève. M. Fizeau a constaté que cette variation est la même pour les quartz droits et pour les quartz gauches.

M. Joubert a déterminé cette variation d'une manière précise. Entre — 20° et + 100° la variation du pouvoir rotatoire du quartz peut se calculer par la formule :

$$\rho = \rho_0(1 + 0{,}000146324\, t + 0{,}0000000329\, t^2);$$

au-dessus de 100° la formule ne s'applique plus. Voici le tableau des valeurs trouvées :

| Température. | Rotation pour 1 millimètre. |
|---|---|
| — 200° . . . . . . . . . . . | 21°,599 |
| 0°. . . . . . . . . . . . | 21°,658 |
| 100°. . . . . . . . . . . | 21°,982 |
| 350°. . . . . . . . . . . | 23°,040 |
| 448°. . . . . . . . . . . | 25°,464 |
| 850°. . . . . . . . . . . | 25°,259 |
| 1500°. . . . . . . . . . . | 25°,420 |

Le quartz est doué de la piézo-électricité ; les trois axes binaires horizontaux sont les directions suivant lesquelles les dégagements électriques sont maxima. Si l'on comprime un cristal suivant l'un de ses axes horizontaux, le côté sur lequel se trouvent les faces hémièdres se charge positivement par pression et négativement par traction.

Le sens du dégagement d'électricité est indépendant du sens du pouvoir rotatoire. La quantité d'électricité dégagée par le quartz, pour une pression de 1 kilogramme exercée suivant un axe binaire, est égale où 0,068 unités c. g. s. électrostatiques; elle est capable de porter une sphère de 16c,8 au potentiel d'un élément Daniell.

Le quartz peut montrer également des phénomènes de pyro-électricité, mais seulement lorsqu'on se place dans certaines conditions expérimentales nécessaires; en effet, si l'on chauffe une masse de quartz de telle façon que sa dilatation soit très lente et régulière, les effets électriques qui seraient dus aux trois directions d'hémiédrie se compensent et l'on ne constate aucun dégagement d'électricité. Mais si l'on chauffe le quartz de manière à ce que sa dilatation soit irrégulière ou rapide, on constate des effets électriques dont le sens dépend de la façon dont l'irrégularité de dilatation s'est produite.

*Matières cristallines.* — A côté du quartz viennent se placer une série de matières

confusément cristallines à densité élevée quoique un peu inférieure à celle du quartz. Telles sont les calcédoines, constituées par des mélanges intimes de quartz amorphe et cristallisé ; les agates, formées de couches concentriques avec milieu de quartz cristallisé ; lorsque la cristallisation est encore plus confuse, on arrive aux nombreuses variétés réunies sous le nom de silex ; en particulier, la pierre de touche des essayeurs d'or est un silex d'un noir foncé. La pierre meulière se rattache également aux silex.

---

## SILICES DIVERSES

*Tridymite.* — On connaît deux espèces cristallisées de silice anhydre dont la densité est voisine de 2,3. La seule des deux qui existe dans les roches terrestres, la tridymite, se présente en petites lames hexagonales, le plus souvent groupées trois à trois, parallèlement aux diagonales de l'hexagone.

On la trouve surtout dans les roches trachytiques.

Elle a été reproduite par H. Rose, en fondant de la silice gélatineuse dans du sel de phosphore, et par Hautefeuille en traitant la silice à haute température par un tungstate alcalin fondu.

Sa densité varie suivant les échantillons de 2,2 à à 2,3.

La forme primitive hexagonale adoptée est telle que le rapport des axes cristallographiques est 1 : 1,638, mais en réalité le réseau est orthorhombique avec forme-limite voisine de 120° et par conséquent pseudo-hexagonale.

*Asmannite.* — Cette variété de silice cristallisée a été découverte par Maskelyne dans un fer météorique. Elle se présente en petits grains arrondis. Ils appartiennent au système orthorhombique avec un angle voisin de 120°. La forme primitive adoptée donne pour les rapports d'axes 0,573 : 1 : 1,899.

La densité de l'asmannite est égale à 2,245.

*Silices amorphes.* — En tête des silices anhydres amorphes vient se placer la silice qui a été fondue; sa densité est égale à 2,2.

Cette variété n'est pas cristallisée, elle est monoréfringente. Son indice de réfraction varie de 1,449 à 1,457 pour les rayons rouges. Elle ne jouit pas de la polarisation rotatoire

Les silices, précipitées chimiquement puis déshydratées par calcination, se présentent sous l'aspect de poudres plus ou moins grenues. Leur densité est d'environ 2,2, mais varie un peu suivant le degré de calcination.

Les silices amorphes calcinées sont toujours hygrométriques, mais d'autant moins qu'elles ont été plus fortement calcinées. L'absorption d'eau est parfois assez sensible au bout de quelques instants pour affecter des résultats analytiques. La silice cristallisée, calcinée légèrement, n'est jamais hygrométrique.

Les diverses silices amorphes et le quartz possèdent la propriété d'absorber cer-

taines couleurs, telles que la mauvéine, la rosaniline, lorsqu'on les plonge dans les acétates de ces bases. La porosité de ces matières permet du reste souvent de les colorer artificiellement par divers procédés ; c'est ce qui arrive notamment pour les agates, dont on met en relief la structure zonée en carbonisant dans leur intérieur du miel par de l'acide sulfurique.

---

## HYDRATES SILICIQUES

La question des hydrates siliciques est l'une des plus sérieuses dans l'histoire des dérivés du silicium. Ces hydrates fonctionnent en effet comme des acides faibles et mal définis, mais jouant un grand rôle dans la nature.

Malheureusement, malgré les travaux nombreux qui ont été publiés sur ce sujet, il est encore très mal connu et même mal étudié ; il réclame des recherches expérimentales nouvelles, faites d'après des méthodes autres que celles tentées jusqu'à présent, puisque celles-ci n'ont pas abouti à des résultats certains.

Les nombreux hydrates siliciques décrits n'ont pas pour la plupart de propriétés définies et les proportions d'eau qui y sont contenues forment presque une série continue depuis 0 jusqu'à 20 pour 100 et plus.

La plupart des expérimentateurs n'ont évidemment analysé que des substances partiellement dissociées et non des corps définis. L'existence réelle des divers hydrates, en raison de cette cause, ne pourra être établie que par l'étude des tensions de dissociation, suivant la méthode féconde qui a déjà rendu de si grands services à la science.

Nous allons passer en revue les principaux hydrates théoriquement possibles, puis nous comparerons les résultats expérimentaux à ces déductions théoriques.

Le premier hydrate silicique, qu'on désigne sous le nom d'*hydrate orthosilicique*, doit avoir pour formule développée :

$$HO-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-OH = Si(OH)^4 = SiO^2,2H^2O;$$

en effet, c'est le terme correspondant au chlorure $SiCl^4$ qui, réagissant sur l'eau, peut donner :

$$SiCl^4 + 4H^2O = Si(OH)^4 + 4HCl.$$

L'hydrate orthosilicique peut perdre une molécule d'eau et donner naissance au *premier anhydride silicique* ou *hydrate bisilicique;* sa formule est :

$$O=Si\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix} = SiO^2,H^2O.$$

Si l'on suppose qu'une seule molécule d'eau s'élimine entre deux molécules d'hydrate orthosilicique, on obtient :

$$2(SiO^2,2H^2O) = 2SiO^2,3H^2O + H^2O.$$

On désigne cet hydrate sous le nom d'*hydrate disilicique hexabasique;* sa formule se développe ainsi :

$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ HO-Si-OH \\ | \\ O \\ | \\ HO-Si-OH \\ | \\ OH \end{array} = 2SiO^2,3H^2O.$$

Il faut remarquer ici que si l'on fait perdre une molécule d'eau à l'hydrate disilicique hexabasique $2SiO^2,3H^2O$, on obtient un terme $2SiO^2,2H^2O$ qui est polymérique avec le précédent et que les résultats analytiques ne pourront, par conséquent, pas en distinguer.

On peut concevoir des hydrates siliciques dans lesquels les atomes de silicium s'accumulent de plus en plus, unis par les atomes d'oxygène; tels que :

$$\begin{array}{l} Si(OH)^3 \\ | \\ O \\ | \\ Si(OH)^2 \\ | \\ O \\ | \\ Si(OH)^3 \end{array} = 3SiO^2,4H^2O \qquad \begin{array}{l} Si(OH)^3 \\ | \\ O \\ | \\ Si(OH)^2 \\ | \\ O \\ | \\ Si(OH)^2 \\ | \\ O \\ | \\ Si(OH)^3 \end{array} = 4SiO^2,5H^2O$$

et surtout les dérivés condensés, mais plus déshydratés, tels que :

$$\begin{array}{l} Si{\diagup}OH \\ Si=O \\ | \\ O \\ | \\ S=O \\ \;\;{\diagdown}OH \end{array} = 2SiO^2,H^2O$$

puis

$$\begin{array}{l} \;\;{\diagup}OH \\ Si=O \\ | \\ O \\ | \\ Si=O \\ | \\ O \\ | \\ Si=O \\ \;\;{\diagdown}OH \end{array} = 3SiO^2,H^2O$$

notons aussi le terme :

$$\begin{array}{l} \mathrm{Si} \overset{\diagup OH}{=} \mathrm{O} \\ \quad | \\ \mathrm{O} \\ \quad | \\ \mathrm{Si} \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{array} = 3SiO^2,2H^2O. \\ \quad | \\ \mathrm{O} \\ \quad | \\ \mathrm{Si} = \mathrm{O} \\ \diagdown OH \end{array}$$

Plusieurs de ces termes peuvent se construire en chaîne fermée à 3 atomes de silicium, ainsi que nous le rapportons ci-dessous.

Peut-être même peut-on dire que cette constitution est assez probable, car il est particulier de remarquer que les hydrates les moins mal définis correspondent à ces termes ainsi constructibles, ainsi que de nombreux silicates naturels. De plus, en conservant aux silices entièrement anhydrifiées ce mode d'union, on voit une corrélation entre cette constitution ternaire et la disposition ternaire des silices cristallisées sous forme de quartz ou de tridymite.

On a d'abord :

$$\begin{array}{ccccc} & & (OH)^2 & & \\ & & \mathrm{Si} & & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ & \mathrm{O} & & \mathrm{O} & \\ & | & & | & \\ (HO)^2 & \mathrm{Si} & & \mathrm{Si} & (OH)^2 \\ & \diagdown & \mathrm{O} & \diagup & \end{array} = 3SiO^2.3H^2O\,;$$

deuxièmement :

$$\begin{array}{ccccc} & & \mathrm{O} & & \\ & & \| & & \\ & & \mathrm{Si} & & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ & \mathrm{O} & & \mathrm{O} & \\ & | & & | & \\ (HO)^2 & \mathrm{Si} & & \mathrm{Si} & (OH)^2 \\ & \diagdown & \mathrm{O} & \diagup & \end{array} = 3SiO^2,2H^2O\,;$$

troisièmement :

$$\begin{array}{ccccc} & & \mathrm{O} & & \\ & & \| & & \\ & & \mathrm{Si} & & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ & \mathrm{O} & & \mathrm{O} & \\ & | & & | & \\ \mathrm{O} = & \mathrm{Si} & & \mathrm{Si} & (OH)^2 \\ & \diagdown & \mathrm{O} & \diagup & \end{array} = 3SiO^2,H^2O\,;$$

enfin, soit la silice anhydre :

$$\begin{array}{ccccc} & & \mathrm{O} & & \\ & & \| & & \\ & & \mathrm{Si} & & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ & \mathrm{O} & & \mathrm{O} & \\ & | & & | & \\ \mathrm{O} = & \mathrm{Si} & & \mathrm{Si} & = \mathrm{O} \\ & \diagdown & \mathrm{O} & \diagup & \end{array} = (SiO^2)^3\,;$$

soit la réunion entre plusieurs molécules telles que :

$$
\begin{array}{ccccccccc}
 & & O & & & & O & & \\
 & & \| & & & & \| & & \\
 & & Si & & & & Si & & \\
 & / & & \backslash & & / & & \backslash & \\
 & O & & O & & O & & O & \\
 & | & & | & & | & & | & \\
O= & Si & & Si(OH) & -O- & (HO)Si & & Si & =O \\
 & \backslash & & / & & \backslash & & / & \\
 & & O & & & & O & &
\end{array}
= 6SiO^2,H^2O.
$$

Les hydrates possibles sont donc extrêmement nombreux. Voici réunis en tableau les divers termes de déshydratation successive avec les quantités d'eau qui leur correspondent :

| Principaux hydrates siliciques théoriques. | Proportion d'eau pour 100. |
|---|---|
| $SiO^2,2H^2O$ | 37,4 |
| $2SiO^2,3H^2O$ | 31,0 |
| $SiO^2,H^2O$ | 23,0 |
| $3SiO^2,2H^2O$ | 16,6 |
| $2SiO^2,H^2O$ | 13,0 |
| $3SiO^2,H^2O$ | 9,0 |
| $4SiO^2,H^2O$ | 6,9 |
| $6SiO^2,H^2O$ | 4,2 |
| $12SiO^2,H^2O$ | 2,4 |
| $18SiO^2,H^2O$ | 1,6 |

Passons maintenant à l'étude des résultats expérimentaux.

**Hydrate orthosilicique** $Si(OH)^4 = SiO^2,2H^2O$. — Ce terme n'est pas connu tel quel; mais on admet son existence dans les solutions aqueuses de silice dont nous allons parler. On connaît, du reste, les éthers qui lui correspondent tels que l'éther éthylsilicique $Si(OC^2H^5)^4$ par exemple. On connaît aussi un certain nombre de silicates qui peuvent être ramenés à la formule générale $SiO^2,2M^2O$ et qui peuvent être considérés comme les sels de ce composé jouant le rôle d'acide.

On admet, avons-nous dit, que les solutions aqueuses de silice contiennent l'hydrate orthosilicique; mais rien ne le démontre. Nous allons rapporter avec quelque détail les expériences de Graham, et l'on verra que si la façon dont les solutions aqueuses de silice s'obtiennent tend à prouver que réellement c'est sous cet état que la silice se forme dans la liqueur, cependant aucune des propriétés de ces solutions ne paraît découler de l'hypothèse qu'elle y persiste telle qu'elle.

**Silice colloïdale.** — La silice hydratée est une matière colloïde des mieux définies. On prépare facilement des liqueurs aqueuses ne contenant plus que de l'eau et de la silice dissoute.

Pour cela on peut décomposer le chlorure de silicium en le versant petit à petit dans un grand excès d'eau; si l'on a soin d'agiter vivement, toute la silice reste dissoute. On n'a plus qu'à soumettre la liqueur à la dialyse pour éliminer l'acide chlorhydrique.

On peut, d'une façon moins coûteuse opérer comme il suit :

On verse une solution de silicate de soude étendue dans un grand excès d'acide chlorhydrique étendu. On soumet la liqueur à la dialyse et au bout de trois à quatre jours le nitrate d'argent ne décèle plus la moindre trace de chlore. Cette solution contient alors de la silice et de l'eau. Elle peut être évaporée dans une fiole, et si elle est concentrée avec quelques précautions, elle ne se coagule pas; il ne faut pas opérer cette concentration trop rapidement ni dans un vase ouvert, car il se produit sur les bords du liquide un anneau de silice solide qui détermine la coagulation de toute la masse. Les solutions peuvent être amenées jusqu'à contenir environ 14 pour 100 de silice anhydre.

Ces solutions sont limpides, incolores, elles n'ont aucune viscosité. Elles possèdent une réaction acide plus marquée que celle de l'acide carbonique. Leur saveur est insipide, mais finit par produire une sensation désagréable due probablement à la précipitation de la silice. Ces solutions se coagulent spontanément au bout d'un temps plus ou moins long et dont la durée dépend surtout de la proportion de silice qu'elles renferment. Moins une solution est concentrée, plus elle est stable; ainsi une solution à 10 pour 100 de silice se coagule spontanément en quelques heures à la température ordinaire. Une liqueur à 5 pour 100 peut se conserver cinq ou six jours. Une liqueur à 2 pour 100 reste liquide deux ou trois mois. Enfin une liqueur à 1 pour 100 n'était pas coagulée au bout de deux ans.

Une élévation de température est très efficace pour déterminer la coagulation. Un liquide à 10 pour 100 ne se coagule spontanément qu'en quelques heures à froid, mais immédiatement lorsqu'on le chauffe.

Lorsque la coagulation d'une solution doit se produire prochainement, la liqueur devient légèrement visqueuse; elle ne coule plus qu'avec lenteur au travers d'un tube capillaire. Elle se transforme finalement en une gelée ferme, transparente, incolore ou légèrement opaline. Ces gelées retiennent des quantités d'eau très variables. Séchée à 15° dans le vide, la solution silicique a laissé une masse vitreuse, transparente, très brillante, qui n'est plus soluble dans l'eau et qui renferme 21,99 pour 100 d'eau.

Les gelées siliciques sont en général susceptibles de se redissoudre dans l'eau en très petite quantité. Cette solubilité varie avec la proportion d'eau qu'une gelée renferme; ainsi une gelée à 1 pour 100 de silice anhydre donne une solution dans l'eau froide qui contient environ 1 partie de silice pour 5000 parties d'eau.

Une gelée à 5 pour 100 de silice donne une solution aqueuse qui ne contient plus que $\frac{1}{10000}$ de silice. Les gelées moins hydratées sont encore moins solubles. Enfin les masses blanches gommeuses presque anhydres paraissent absolument insolubles dans l'eau.

Les gelées se contractent spontanément petit à petit et laissent dégager de l'eau pure.

Il faut remarquer que les solutions de silice colloïdale n'ont donné, en se coagulant, qu'un coagulum vitreux et jamais de cristaux.

Un certain nombre d'agents sont particulièrement aptes à déterminer la coagulation des solutions siliceuses.

La présence des corps pulvérulents, par exemple, est assez efficace. Lorsqu'on

met du graphite en poudre dans une liqueur à 5 ou 10 pour 100 de silice, la gélatinisation est rapide. On peut constater dans ces conditions qu'elle est accompagnée d'un dégagement de chaleur notable.

Un carbonate alcalin ou même alcalino-terreux en solution tel que le carbonate de chaux, coagule en quelques minutes les solutions colloïdo-siliciques. Il suffit d'une trace du corps déterminant, $\frac{1}{10000}$ par exemple.

Quelques autres colloïdes solubles précipitent la silice; tels sont la gélatine, l'alumine, le peroxyde de fer. D'autres, au contraire, comme la gomme, le caramel sont sans action.

Le calcaire précipite la silice à sa surface, et s'en recouvre comme d'un vernis.

L'acide carbonique est un agent actif; quelques bulles de ce gaz suffisent pour provoquer la transformation.

Les acides en général, cependant, sont sans action : tels sont les acides sulfurique, azotique, chlorhydrique, acétique; tels sont aussi un certain nombre d'autres corps très divers, tels que l'ammoniaque, les sels neutres, le sirop de sucre, l'alcool, etc...

La plupart de ces corps ne paraissent exercer d'action ni en bien ni en mal sur les solutions d'hydrate silicique. Ils n'activent pas la coagulation, mais ils ne paraissent pas non plus donner de stabilité à la liqueur. Ils sont cependant aptes à opérer une transformation qui est même fort intéressante; ils sont capables de déplacer l'eau qui accompagne l'acide silicique colloïdal dissous ou en gelée, et de se substituer à sa place. Ainsi, on obtient un composé liquide d'alcool et d'acide silicique en ajoutant de l'alcool à de l'acide silicique aqueux, et en employant ensuite des moyens convenables pour éliminer l'eau. On peut, par exemple, placer le mélange dans une capsule au-dessus de carbonate de potasse sec ou de chaux vive; on peut aussi suspendre dans un vase rempli d'alcool un sac dialyseur de papier parchemin contenant le mélange d'alcool, d'eau et d'acide silicique : l'eau se diffuse en laissant dans le sac un liquide composé uniquement d'alcool et d'acide silicique. Il faut avoir soin, pour réussir cette préparation, que la proportion de silice ne dépasse pas 1 % de la quantité d'alcool, sans quoi la coagulation spontanée se produit fréquemment.

La solution alcoolique à 1 % de silice est un liquide incolore qui ne donne aucun précipité par l'addition de l'eau ou des sels, ni par le contact des poudres insolubles. On peut la faire bouillir et l'évaporer sans l'altérer, cependant elle se coagule fréquemment lorsqu'on la concentre sans précautions. L'alcool est retenu moins fortement que l'eau ne l'est dans la solution aqueuse; les dernières portions s'éliminent moins facilement que les premières. La gelée brûle à l'air en laissant de la silice anhydre.

Il est important de noter qu'on ne peut constater la formation ni la présence d'aucune trace d'éther éthylsilicique $Si(OC^2H^5)^4$.

On peut préparer un composé en gelée de silice et d'alcool soit par la coagulation de la solution précédente, soit directement en traitant la gelée de silice colloïdale par l'alcool absolu, en ayant soin de renouveler celui-ci jusqu'à ce que toute l'eau de la gelée ait été remplacée par de l'alcool.

La *gelée alcoolique* est un peu opaline, elle a l'apparence de la gelée hydratée ordinaire.

Dans une expérience faite en parlant d'une silice gélatineuse à 9,35 % de silice, on a obtenu une gelée alcoolique qui renfermait :

| | |
|---|---|
| Alcool . . . . . . . . . . . . . | 88,13 |
| Eau. . . . . . . . . . . . . . . | 0,23 |
| Silice. . . . . . . . . . . . . . | 11,64 |

Au contact d'un excès d'eau la gelée alcoolique se transforme petit à petit; une réaction inverse de celle qui lui a donné naissance s'établit et une gelée hydratée se forme de nouveau.

La gelée alcoolique peut servir de point de départ pour obtenir un grand nombre d'autres gelées formées par la substitution d'autres liquides à l'alcool. La seule condition qui paraît indispensable pour que la transformation puisse se produire, c'est que le nouveau liquide puisse se mêler à l'alcool. On peut préparer ainsi des combinaisons de silice et d'éther; de silice et de benzine; de silice et de sulfure de carbone. On peut continuer encore ces transformations, qu'il n'est pas trop fort de qualifier d'étonnantes : en partant de la gelée éthérée on obtient des gelées siliciques dont l'élément liquide est constitué par des huiles.

La préparation de la *gelée silico-glycérique* est particulièrement facile. En effet, quand on plonge la silice gélatineuse dans la glycérine et qu'on fait bouillir, il passe de l'eau à la distillation, sans qu'il y ait aucun changement dans l'apparence de la gelée, si ce n'est que, de légèrement opaline qu'elle était, elle devient absolument transparente; elle cesse même d'être visible tant qu'elle est couverte par le liquide. Une portion de silice se dissout et reste dans le liquide glycérique. Quant à la gelée, dans une expérience où l'on était parti d'une gelée hydratée à 9,35 de silice, elle contenait :

| | |
|---|---|
| Glycérine. . . . . . . . . . . . . | 87,44 |
| Eau. . . . . . . . . . . . . . . . | 3,78 |
| Silice. . . . . . . . . . . . . . . | 8,95 |

Les acides minéraux produisent aussi des gelées siliciques; en particulier la *gelée sulfurique* se forme avec la plus grande facilité. Il suffit de placer d'abord la silice gélatineuse dans un acide sulfurique étendu de trois fois son volume d'eau, puis de renouveler cet acide en l'employant de plus en plus concentré jusqu'à ce qu'enfin la gelée baigne pendant un certain temps dans de l'acide monohydraté. La gelée silico-sulfurique qui s'est ainsi produite est remarquablement stable; on peut la chauffer plusieurs heures dans un excès d'acide bouillant sans altérer sa transparence et son aspect gélatineux. Quand on chauffe fortement cette gelée en vase ouvert, l'acide distille et les dernières portions nécessitent pour être éliminées une température assez élevée. La silice reste sous l'aspect d'une masse blanche, opaque, poreuse, semblable à la pierre ponce. La gelée silico-sulfurique mise en contact avec de l'eau se détruit rapidement en reproduisant une gelée hydratée.

Des gelées analogues se forment avec les acides nitrique, acétique, formique, etc...

La silice soluble forme en se combinant aux bases une série de composés spéciaux jouissant tous des propriétés des corps colloïdes et qui diffèrent absolument

des silicates ordinaires. Lorsqu'on sature la silice soluble par de la potasse, il faut employer 1,85 parties de potasse pour saturer 100 parties de silice. Si l'on opérait avec la soude ou l'ammoniaque il faudrait en employer la quantité correspondante à celle qui vient d'être citée pour la potasse. Les composés produits, que Graham a nommés collisilicates ou cosilicates, sont solubles et plus stables que la solution purement aqueuse de silice. Ils sont cependant gélatinisés aussi après quelques minutes par les carbonates alcalins ou par le gaz carbonique.

Le collisilicate de potasse se dessèche dans le vide sec, et se transforme en une pellicule transparente, qui n'est plus soluble qu'en quantité infinitésimale dans l'eau.

Les collisilicates peuvent exister à l'état de gelées ; ainsi l'eau de chaux forme dans les solutions de silice un précipité gélatineux ne renfermant que 6 % de base. Sa composition varie avec les conditions de sa préparation ; il est même décomposé en partie par un lavage à l'eau pure.

Lorsqu'on verse une solution aqueuse de silice dans une solution de gélatine, on obtient un précipité floconneux, insoluble dans l'eau. Sa composition n'est pas fixe ; lorsqu'on opère en présence d'un excès de gélatine, le collisilicate de gélatine contient environ 100 parties de silice pour 92 parties de gélatine. Lorsque c'est la silice qui a été employée en excès, le collisilicate contient environ 100 parties de silice pour 56 parties de gélatine.

Les solutions aqueuses de silice précipitent aussi, en s'y combinant d'une manière analogue, l'albumine et la caséine.

**Termes de déshydratation graduelle.** — L'un des premiers composés qu'on devrait obtenir par la déshydratation de l'hydrate normal, c'est-à-dire l'*hydrate disilicique hexabasique* $Si^2O^7H^6$, ne paraît pas avoir été obtenu jusqu'à présent. M. Friedel considère comme tel le produit obtenu par Ebelmen dans l'action lente de l'air humide sur l'éther polysilicique, se basant sur ce que cet éther représente à l'état impur justement le produit d'éthérification dudit hydrate, mais les analyses, au moins celles qui ont été publiées, ne concordent pas avec cette manière de voir. Ebelmen a en effet trouvé dans un produit 21,8 pour 100 d'eau, tandis que la formule $Si^2O^7H^6$ en exige 31,0 pour 100.

On connaît cependant les éthers éthyliques et méthyliques correspondants à cet hydrate. On doit aussi peut-être en dériver quelques silicates naturels.

Le premier terme de déshydratation dont les faits paraissent réellement démontrer l'existence est celui qui correspond à la formule $SiO^2,H^2O$, laquelle exige 23,0 pour 100 d'eau, ou à un polymère de cette formule.

Ainsi Graham a obtenu par évaporation de la solution aqueuse dialytique de silice, à basse température et dans le vide, en présence de l'acide sulfurique, une matière renfermant 21,99 pour 100 d'eau. Elle présente l'aspect d'une masse vitreuse, transparente, brillante.

Ebelmen, ainsi que nous l'avons dit plus haut, a aussi obtenu, par la décomposition de l'éther silicique à l'air humide, un produit renfermant 21,8 pour 100 d'eau.

D'après Rammelsberg, la silice précipitée des silicates alcalins ou de la wollastonite par un acide ne renferme pas une proportion d'eau définie; celle-ci varie de

36 à 13 pour 100. Cependant les quantités les plus fréquentes sont 23 pour 100 et 16 pour 100.

C'est de cet hydrate $SiO^2,H^2O$, considéré comme acide, que dérivent un grand nombre de silicates naturels.

Le terme suivant dans la déshydratation graduelle, c'est-à-dire l'hydrate $3SiO^2,2H^2O$, qui exige 16,66 pour 100 d'eau, paraît être le mieux établi de tous.

La plupart des expérimentateurs qui ont étudié la précipitation de la silice par les acides sont d'accord pour assigner au produit après dessiccation de quelques jours dans le vide sec à la température ordinaire des nombres voisins de ceux théoriques. Ainsi Doveri a trouvé que, précipitée par l'acide chlorhydrique et soumise aux conditions susdites, la silice retient de 17,5 à 16,9 pour 100 d'eau.

M. Fremy, en décomposant par l'acide carbonique les silicates alcalins, a obtenu un produit contenant 16,2 pour 100.

La silice précipitée dans la décomposition du fluorure de silicium par l'eau, puis séchée dans le vide sec, renferme d'après Doveri 17,8 pour 100 d'eau.

M. Fremy a trouvé pour la silice préparée dans des conditions semblables 16,8 pour 100 d'eau.

Enfin M. Fremy a obtenu, en décomposant par l'eau le sulfure de silicium, une solution aqueuse de silice qui, séchée dans le vide, a laissé un hydrate contenant 16,7 pour 100 d'eau. Cette matière est très dure ; elle peut rayer le verre. Elle est poreuse et, lorsqu'on la met dans l'eau, le liquide pénètre dans les pores en déterminant un fendillement de toute la masse.

Les termes moins hydratés sont plus mal définis. Le terme $2SiO^2,H^2O$ ne paraît pas se produire ; on trouve cependant quelques opales naturelles dont la composition se rapproche de celle correspondant à cette formule.

L'existence du terme $3SiO^2,H^2O$, correspondant à 9,0 pour 100 d'eau, est plus probable. D'après Doveri, lorsqu'on sèche à 100° les produits cités plus haut renfermant environ 17 pour 100 d'eau, ils ne retiennent plus que 8,5 à 9,0 pour 100 d'eau.

M. Fremy a trouvé de même que, par une dessiccation prolongée, l'hydrate à 16 pour 100 ne retient plus que 9,4 pour 100 d'eau.

D'après Fuchs, on obtient aussi cet hydrate par une dessiccation à froid, dans le vide sec, prolongée pendant un mois, une matière renfermant 9 pour 100 d'eau.

Doveri a trouvé pour différentes températures de dessiccation les proportions suivantes :

| | |
|---|---|
| à 100° | 9 % |
| 120° | 6 |
| 150° | 4,2 |
| 220° | 2,5 |
| 370° | traces. |

Fuchs a trouvé :

| | |
|---|---|
| à 100° | 6,5 %. |

Merz a trouvé :

| | |
|---|---|
| à 60° | 9 % |
| de 80 à 100° | de 7,5 à 6,3 |
| à 270° | de 4 à 5 %. |

Les opales naturelles sont des hydrates siliciques dont la composition est très variable au point de vue de la quantité d'eau qu'elles renferment. M. Fremy a obtenu les résultats suivants. La dessiccation dans le vide ne fait guère perdre aux opales et aux résinites que 1 à 2 pour 100 d'eau environ.

Matières séchées dans le vide.

| | |
|---|---|
| Opale hyalite. . . . . . . . . . . . . | 1,5 °/₀ d'eau |
| Opale noble du Mexique. . . . . . . . | 6,3 |
| Geysérite vitreuse. . . . . . . . . . . | 7,6 |
| Geysérite opaque et vitreuse . . . . . | 12,1. |

Matières séchées à l'air.

| | |
|---|---|
| Opale noble (Mexique). . . . . . . . . | 8 °/₀ |
| — (Amér. mérid.). . . . . . | 7,5 |
| — de l'île Canarie . . . . . . | 13,8 |
| — de la Guadeloupe. . . . . | 7,6 |
| — de la Hongrie. . . . . . . | 8,1 |
| — de la grande Canarie . . . | 8,3 |
| — de Bohême . . . . . . . . | 6,6 |

On voit d'après cette énumération détaillée des résultats expérimentaux qu'on ne sait pas encore d'une manière certaine, surtout pour les derniers termes, quels sont les hydrates qui existent. Ceux qui paraissent avoir été réellement obtenus sont ceux qui ont pour formule $SiO^2H^2O$, ou un polymère (peut-être $3SiO^2,3H^2O$) ; puis $3SiO^2,2H^2O$ et enfin $3SiO^2H^2O$. On ne peut cependant rien affirmer de positif, puisque la composition des produits varie avec le temps de dessiccation, et que l'on n'a mis en usage aucun critérium permettant d'être sûr que l'on avait affaire à un corps défini. La question demande évidemment à être de nouveau soumise à une étude expérimentale.

## PROPRIÉTÉS.

L'hydrate de silice, tel qu'on l'obtient par précipitation en gelée du silicate de potasse, possède. lorsqu'il a été séché à l'air, une densité de 1,907 environ, c'est-à-dire celle de l'opale naturelle.

Il est doué d'une certaine dureté et peut parfois rayer le verre.

Si on le chauffe brusquement, il se divise en grains brillants ; mais, si l'on a soin d'élever lentement la température, on peut arriver à le chauffer fortement et à le transformer en une masse vitreuse.

Les hydrates siliciques séchés dans le vide sec sont aptes à absorber de l'eau en notables proportions, soit qu'on les abandonne à l'action de l'air humide, soit qu'on les traite par l'eau. Ces quantités absorbées fort variables avec les divers termes, et du reste qui ont été déterminées d'une façon peu précise, s'élèvent souvent à plusieurs centièmes du poids de la matière.

Une fois obtenus à l'état solide soit par précipitation, soit par dessiccation des

solutions dialytiques, les hydrates siliciques sont insolubles dans l'eau et dans les acides.

La silice précipitée des silicates alcalins ou du fluorure de silicium paraît quelquefois se dissoudre dans l'acide chlorhydrique, mais cela n'a pas réellement lieu : elle se gonfle, devient invisible dans le liquide ; cependant, si l'on filtre celui-ci, elle reste entièrement sur le filtre.

Les silices hydratées se dissolvent avec facilité dans l'acide fluorhydrique, ainsi que dans les lessives alcalines.

Elles décomposent les carbonates alcalins à l'ébullition, d'après Doveri, en en chassant l'acide carbonique. La réaction est donc réversible, car on sait qu'à froid l'acide carbonique précipite la silice des silicates alcalins.

## PROPRIÉTÉS THERMOCHIMIQUES DE LA SILICE.

La chaleur de formation de la silice anhydre a été déterminée par MM. Troost et Hautefeuille. Celle de la silice hydratée peut être tirée soit des expériences des mêmes savants, soit de celles de M. Berthelot, en se basant sur la chaleur de formation du chlorure de silicium.

Malheureusement MM. Troost et Hautefeuille donnent si peu de détails sur les conditions de leurs expériences, et citent si peu de nombres, qu'on ne peut pas savoir avec quelle approximation cette quantité, qui est de la plus haute importance, a été mesurée. On peut voir aux propriétés thermochimiques du chlorure de silicium les remarques que font naître les opérations effectuées. Ici, pour la chaleur de formation de la silice anhydre, on élimine les erreurs dues à l'action sur l'eau, mais il entre une autre détermination secondaire, celle de la déshydratation de la silice, pour laquelle les auteurs ne citent ni les conditions dans lesquelles ils se sont placés, ni les nombres qu'ils ont obtenus, et qu'on ne peut par conséquent pas plus contrôler que la quantité de chaleur principale, c'est-à-dire la combustion dans le chlore. La chaleur de déshydratation de la silice était cependant par elle-même une quantité importante et qu'il eût été fort utile de connaître.

Quoi qu'il en soit, l'expérience était réalisée comme il suit. On attaquait, à l'intérieur du calorimètre, en présence du bore, le silicium amorphe par le chlore ; on faisait réagir le chlorure formé sur de l'eau, ce qui donnait comme produits de l'acide chlorhydrique étendu et de la silice. On éliminait l'intervention du bore, puis en retranchant la chaleur due à la formation de 4 molécules d'acide chlorhydrique aux dépens de l'eau, on éliminait l'intervention du chlore (la valeur employée, qui est celle de Favre, est égale à $4 \times 6,8$ ; ce nombre, je crois, d'après Berthelot, n'est plus admis comme exact et nécessiterait une petite correction s'élevant à 8 Cal.).

On déterminait ensuite à part la quantité de chaleur qui correspond à la transformation de la silice hydratée en silice calcinée en dissolvant chacune de ces silices dans l'acide fluorhydrique.

MM. Troost et Hautefeuille ont ainsi trouvé que :

Si am ($28^{gr}$) $+ O^2 = SiO^2$ calc. dégage 219,2 Cal.

Si l'on veut avoir la chaleur de formation de la silice hydratée, comme les auteurs

ne font connaître ni la quantité de chaleur totale dégagée, dans l'expérience, ni l'état dans lequel ils obtiennent la silice, il est nécessaire d'employer la chaleur de formation du chlorure de silicium.

M. Berthelot a mesuré la chaleur dégagée dans l'attaque du chlorure de silicium par l'eau, soit 69,0 Calories, l'acide chlorhydrique et la silice restant tous deux dissous ; on en conclut la chaleur de formation de la silice dissoute.

Si am ($28^{gr}$) $+ O^2 = SiO^2$ dissoute, dégage 207,4 Cal.

Il est important de remarquer que les nombres 207 et 219,2 ne sont pas comparables, qu'on s'exposerait à de graves erreurs si l'on voulait en tirer la chaleur de solidification de la silice. En effet, entre autres causes de différences, dans le calcul du nombre 207 rentre la chaleur de formation du chlorure de silicium, et dans celle-ci le nombre 81 représentant, d'après MM. Troost et Hautefeuille, la réaction du chlorure sur l'eau. Si l'on adopte partout le nombre de M. Berthelot, la chaleur de formation de la silice dissoute monte à 220 Calories.

Si l'on fait la correction relative à la valeur de Favre, employée pour la réaction du chlore sur l'eau, la chaleur de formation de la silice anhydre monte à 227 Calories.

Il est important de rappeler que ces corrections portent surtout sur des données secondaires et que l'on ne peut avoir aucune idée sur l'exactitude ou l'approximation des données principales.

Il est évident que des erreurs possibles d'un certain nombre d'unités sur des nombres aussi grands sont relativement peu sérieuses ; mais ce qui les rend graves, c'est que ces erreurs entrent telles quelles dans le calcul des chaleurs de formation faibles, telles que celles de l'hydrogène silicié et du sulfure de silicium par exemple, et qu'elles y jouent alors un rôle prépondérant. Ainsi, rien qu'avec les corrections indiquées, la chaleur de formation de l'hydrogène silicié varie du tiers, celle du sulfure de silicium de près de la moitié de sa valeur.

## SUR LES FONCTIONS CHIMIQUES DE LA SILICE.

La silice joue toujours dans la nature le rôle d'acide, et dans les laboratoires c'est aussi toujours comme corps jouissant de cette fonction qu'elle est employée.

Cependant, on possède l'exemple nettement établi d'un composé dans lequel la silice joue le rôle de base : c'est le *phosphate de silice*, qu'ont décrit MM. Hautefeuille et Margottet.

Il est évident d'ailleurs que les fluorure, chlorure, bromure, iodure et sulfure de silicium, et surtout le fluorhydrate de fluorure ou acide fluosilicique peuvent être considérés comme des sels dérivés de la silice jouant le rôle de bases ; au même titre que les chlorure, bromure, iodure et sulfure d'aluminium, par exemple, sont considérés comme des sels dérivés de l'alumine. Ainsi les fluorhydrates de fluorure d'aluminium ou de silicium sont des corps éminemment comparables.

La dissolution de la silice dans l'acide fluorhydrique s'effectue d'une manière identique à la dissolution d'une base insoluble quelconque dans un acide.

Le silicium doit donc être considéré comme un de ces corps neutres, intermédiaires par leurs propriétés entre les métaux et les métalloïdes, et dont l'oxyde peut jouer tantôt le rôle de base salifiable, tantôt et surtout celui d'acide faible.

# PHOSPHATE DE SILICE

$P^2O^5,SiO^2$.

Ce corps a été découvert par MM. Hautefeuille et Margottet.

Pour le préparer, on traite l'acide métaphosphorique en fusion tranquille vers 700° ou 800° par de la silice provenant de la décomposition du fluorure de silicium par l'eau.

Si la silice qu'on emploie a été simplement desséchée sans calcination, la combinaison est immédiate. S'il y a eu calcination préalable de la silice, la combinaison s'effectue encore, mais plus lentement.

Ici se place un fait des plus intéressants, car c'est le seul peut-être que l'on possède, établissant une distinction nette entre les diverses espèces de silice : la silice provenant de la décomposition des silicates par les acides n'est pas attaquée par l'acide métaphosphorique, à moins que l'on ne porte le mélange à une température très élevée. Elle oppose donc une résistance qui indique entre les silices la possibilité de différences profondes.

On isole les cristaux de phosphate de silice par un traitement à l'eau bouillante. Ce sont des octaèdres incolores, transparents, sans action sensible sur la lumière polarisée.

Leur dureté est assez grande pour rayer le verre.

Leur densité est égale à 3,1 à 14°.

Ils fondent sur une lame de platine chauffée au chalumeau.

Leur composition répond à la formule $P^2O^5,SiO^2$.

---

# SILICATES

L'histoire des silicates est importante surtout au point de vue des silicates naturels, lesquels sont extrêmement nombreux ; car les silicates simples, comparables aux sels métalliques ordinaires, ont été peu étudiés. Beaucoup de ceux décrits sont mal définis ; et, sauf pour quelques-uns, auxquels s'appliquent les recherches de M. Hautefeuille entre autres, la connaissance que l'on a de ces composés est encore à l'état rudimentaire.

**Silicates métalliques artificiels et simples.** — Avant de passer aux silicates naturels et aux silicates doubles qui s'y rattachent intimement, nous présentons ici, dans l'énumération suivante, les manières d'être des divers silicates simples. Pour avoir la constitution développée de ces sels, on n'a qu'à se reporter à celle des divers hydrates siliciques, qui a été présentée plus haut avec détail, et à y remplacer les atomes d'hydrogène oxhydryliques par les divers métaux considérés avec leurs atomicités propres.

*Silicates alcalins.* — Les silicates de potassium et de sodium sont les seuls silicates solubles dans l'eau.

M. Fremy a observé les faits suivants sur la stabilité de ces sels. Si l'on combine la silice hydratée avec une certaine dose, peu considérable, de potasse ou de soude, on obtient en précipitant par l'alcool des silicates solubles dans l'eau. Mais si l'on chauffe ces silicates secs, ils éprouvent une modification telle que si on les reprend ensuite par l'eau, ils ne se dissolvent plus en totalité. Ils laissent un dépôt de silice qui ne retient que des traces d'alcali, tandis que celui-ci se retrouve dans la liqueur presque exempt de silice.

Si l'on force la proportion de base, les silicates finissent par devenir suffisamment stables pour n'être plus décomposés par la calcination et pour rester solubles après comme avant.

*Silicates de potassium.* — On a décrit divers silicates de potassium, mais les compositions qu'on leur a attribuées sont tout à fait douteuses, car ils ne possèdent aucun caractère de corps définis. Le silicate $SiO^3K^2$ paraît se former par fusion de la silice avec de la potasse ou du carbonate de potasse. C'est une masse vitreuse dont la composition dépend des proportions employées entre les matières réagissantes et aussi de la température dans le cas du carbonate.

On a décrit un silicate $Si^2O^5K^2$ qu'on obtient en couche sirupeuse qu'on fait ensuite sécher en précipitant par l'alcool une solution potassique de silice.

On obtient des silicates plus chargés en silice lorsqu'on force la proportion de cet agent dans la fusion ignée avec la potasse. Ce sont des masses vitreuses à compositions quelconques qui constituent alors le produit connu sous le nom de verre soluble.

*Silicates de sodium.* — Ces sels sont mieux définis que ceux de potassium ; les hydrates du bisilicate $SiO^3Na^2$ sont cristallisés ; on en a décrit plusieurs correspondant à des états d'hydratation différents :

$SiO^3Na^2,5H^2O$ prismes clinorhombiques.
$SiO^3Na^2,6H^2O$ prismes anorthiques.
$SiO^3Na^2,7H^2O$ cristaux non déterminés.
$SiO^3Na^2,8H^2O$ prismes clinorhombiques.
$SiO^3Na^2,9H^2O$ prismes quadratiques.

Un silicate $Si^3O^7Na^2,3H^2O$ est précipité par l'alcool d'une solution sodique de silice. Un silicate $Si^4O^9Na^2,12H^2O$ s'obtient sous forme d'une masse vitreuse en

saturant de silice une lessive de soude bouillante. Ces deux derniers composés ne doivent être admis que sous toutes réserves.

*Silicates de lithine.* — Les silicates de lithine ont été préparés par fusion de la base avec de la silice en présence d'un chlorure jouant le rôle d'agent minéralisateur. Ces silicates s'éloignent nettement des silicates de potassium et de sodium pour se rapprocher de ceux de magnésie. Ils sont difficilement fusibles ; ils sont insolubles dans l'eau. MM. Hautefeuille et Margottet en ont décrit trois.

L'orthosilicate $SiO^4Li^4$ est cristallisé en prismes pseudo-hexagonaux dérivant d'un prisme orthorhombique de 119° environ ; on voit qu'il se rapproche du péridot, l'orthosilicate magnésien. Il est très facilement attaquable aux acides.

Le bisilicate $SiO^3Li^2$ est cristallisé en prismes à 6 pans dérivés d'un prisme orthorhombique de 120°30′ difficilement attaquable aux acides.

Le silicate $Si^5O^{11}Li^2$ est cristallisé en aiguilles aplaties; il est complètement inattaquable aux acides même concentrés.

*Silicates de magnésie.* — On a obtenu l'orthosilicate $SiO^4Mg^2$ qui est identique au péridot naturel, sauf que celui-ci contient toujours du fer en proportions variables. Il cristallise en prisme orthorhombique de 119° environ, facilement attaquable aux acides. L'enstatite, qui est le bisilicate $SiO^3Mg$, a été reproduit artificiellement. Il cristallise en prisme orthorhombique de 92° environ; il est inattaquable aux acides. On peut obtenir un silicate de magnésie hydraté en faisant réagir du silicate de potasse sur un sel magnésien; sa composition varie avec celle du silicate alcalin employé.

*Silicate de calcium.* — On a préparé le bisilicate de chaux $SiO^3Ca$, qui correspond à la wollastonite naturelle. Les sels de chaux traités par un silicate alcalin donnent un précipité de silicate dont la composition varie avec celle du silicate alcalin employé.

*Silicate de baryum.* — On a décrit un bisilicate de baryum cristallisé $SiO^3Ba,7H^2O$.

*Silicates de fer.* — On a décrit un orthosilicate ferreux $SiO^4Fe^2$ bien défini et des silicates ferriques dont la composition est douteuse.

*Silicates de zinc.* — On a reproduit artificiellement l'orthosilicate de zinc anhydre $SiO^3Zn^2$ qui constitue la willemite naturelle.

*Silicates de zircone.* — On a reproduit l'orthosilicate de zircone $SiO^3Zr$ qui constitue le zircon naturel.

Les silicates des autres métaux n'ont pas été obtenus chimiquement ou sont connus d'une manière tout à fait vague. Plusieurs cependant sont importants au point de vue pratique. Ceux de plomb, par exemple, qui entrent dans la fabrication du verre ; ceux de cuivre et de cobalt, qui servent de matières colorantes; mais aucun n'a été obtenu à l'état de corps chimiquement défini.

**Silicates naturels.** — Pour les silicates naturels le sujet se présente d'une autre façon que le précédent; mais on est malheureusement conduit à la conclusion que, sauf pour les composés relativement simples, comparables aux substances chimiques ordinaires, on ne comprend pas encore grand'chose à la composition de nombreuses espèces remarquables et très importantes au point de vue naturel. On possède sur ces composés des données expérimentales nombreuses, exactes, fruits de travaux sérieux ; ce sont généralement des corps très bien définis sous le rapport physique ; mais leur composition chimique est tellement complexe, elle varie d'une façon si irrégulière, que (malgré les théories nombreuses émises sur leur constitution et sur la raison d'être de leur formation), on peut dire qu'aujourd'hui encore aucune explication, qui satisfasse l'esprit, n'a été donnée de leur existence et de leurs manières d'être.

Il y a, en effet, un fait fondamental qui domine l'histoire des silicates naturels : c'est qu'il existe des espèces ou des familles parfaitement définies dont les termes, concordant par leurs propriétés physiques, ont des compositions chimiques différentes; ces différences de compositions n'étant d'ailleurs pas explicables par des considérations d'isomorphisme telles qu'on les admet généralement.

Il en résulte que toute conception chimique ordinaire de la constitution des silicates sépare des substances ayant entre elles les analogies les plus évidentes et rapproche des corps absolument disparates. Si, au contraire, on réunit en familles naturelles les corps ayant des analogies étroites, on se trouve avoir groupé souvent des termes entre la composition desquels on ne saisit aucun lien.

Il est probable que c'est dans l'isomorphisme de divers composés que réside l'explication de ces compositions complexes, mais en ne supposant pas la possibilité d'isomorphisme restreinte aux matières à composition chimique semblable, en l'étendant aux corps de formules tout à fait différentes. On connaît, du reste, des exemples de composés chimiques définis qui justifient cette extension; rien n'empêche donc d'admettre que la nature a fréquemment réalisé ces conditions. La donnée qui deviendrait alors prédominante serait le volume moléculaire, car il représente le volume de la maille réticulaire qui définit le corps cristallisé; et l'égalité des volumes moléculaires doit être l'une des conditions nécessaires pour que l'isomorphisme soit possible entre deux composés. Mais actuellement ce genre d'explication, tout en étant le plus probable, n'est pas encore prouvé comme exact. Il est, du reste, très peu avancé, car les lois qui régissent cet isomorphisme entre corps disparates sont encore inconnues.

M. Tschermack, quoiqu'il n'ait pas énoncé la chose explicitement, est le premier en fait qui ait cherché à expliquer les silicates par la possibilité d'isomorphisme entre corps disparates. Il a été ainsi conduit à des résultats très remarquables. Mais, dans beaucoup d'autres cas, les corps, dont il admet l'existence comme entrant dans les minéraux en guise d'éléments isomorphes, sont si bizarres qu'ils ont évidemment été trouvés pour les besoins de la cause sans qu'aucune probabilité sérieuse autre soit en faveur de leur existence. De plus, M. Tschermak paraît admettre la possibilité d'existence dans un même cristal en n'importe quelle proportion de ces éléments isomorphes mais différents de compositions; or, cette possibilité n'est aucunement prouvée; elle ne l'est même pas en chimie pour les corps à composition semblable, sauf pour les cas où l'isomorphisme est très parfait. En définitive,

cette théorie subira probablement des transformations lorsqu'on sera assez avancé pour pouvoir l'appliquer avec exactitude; mais cette manière de concevoir les silicates, que M. Tschermack a employée le premier, paraît avoir ouvert la voie vers la compréhension définitive de ces composés complexes.

La composition chimique des silicates naturels est, en effet, loin d'être simple ; c'est une condition fréquente que la coexistence dans un minéral de la plupart des corps suivants : silice, alumine, oxyde ferrique, oxyde ferreux, magnésie, chaux, potasse, soude, eau et même oxydes de manganèse, acide borique, acide phosphorique et fluor. Quels rôles jouent-ils ? on n'en sait rien. Rentrent-ils tous dans une même molécule chimique ? Quelle est la grandeur du poids moléculaire ? On n'a aucune donnée à cet égard. On cherche à représenter les silicates par les formules les plus simples possibles ; mais rien n'indique qu'on ait raison au point de vue de la réalité. C'est même le contraire qui est le plus probable.

Les formules simples ont en effet des inconvénients notoires. Ainsi plusieurs espèces parmi les plus importantes n'ont pas pu recevoir de formule exprimant leur composition. Parmi celles même pour lesquelles on a indiqué des formules, il ne faut pas se faire illusion sur leur valeur. Elles représentent souvent non pas les faits, mais l'interprétation qu'un auteur leur a donnée suivant le besoin. On conçoit aisément qu'il en soit ainsi, car les rapports que l'analyse indique entre les divers éléments qui entrent dans un minéral ne sont la plupart du temps pas simples; pour les exprimer par des formules simples, il faut par conséquent interpréter les faits en altérant les rapports réels; aussi les divers auteurs ont-ils indiqué pour les mêmes corps des formules différentes.

Une manière de noter fréquemment employée consiste à indiquer les rapports des quantités d'oxygène contenues pour une substance dans la silice, dans les sesquioxydes et dans les protoxydes. Cette méthode, qui, lorsqu'elle a paru, a évidemment réalisé un progrès très certain sur celles antérieurement employées par l'unification qu'elle apportait dans les formules, présente des avantages et des inconvénients. Comme avantage, on peut citer celui de réunir ensemble et d'assimiler à l'un d'eux les divers corps isomorphes entre eux et qui doivent jouer des rôles analogues ; on simplifie ainsi les formules. Comme inconvénient se présente celui d'assimiler les corps monoatomiques aux corps diatomiques : par exemple, les métaux alcalins, potassium et sodium aux métaux terreux, calcium et magnésium, c'est-à-dire de supposer que la potasse $K^2O$ joue un rôle identique à celui de la chaux CaO. Il faudrait exprimer leurs existences séparément, ce qu'on ne fait généralement pas. Cette notation abrégée par les quantités d'oxygène est, du reste, exacte au même titre que celle complète par les formules ordinaires; elle représente exactement les analyses lorsque l'on garde les valeurs calculées ; mais, le plus souvent celles indiquées dans des livres, et même dans les mémoires, sont les valeurs simplifiées qui présentent les mêmes erreurs d'interprétation que les formules complètes et simples.

Comme conclusion de ces considérations on peut dire que lorsqu'on voudra représenter d'une manière exacte la composition des silicates naturels, il faudra renoncer aux formules simples actuellement admises, en adopter de complexes et même de variables soumises à certaines lois d'isomorphisme. Le poids moléculaire deviendra alors très grand ; ce qui est rationnel, car pour les corps solides en général il est certainement bien supérieur à celui de la molécule chimique que l'on

admet ordinairement ; et, pour des composés non volatils aussi difficilement fusible que les silicates naturels, on ne comprendrait pas qu'il ne soit pas considérable.

Nous présenterons ici l'énumération des silicates classés de deux façons différentes :

1° D'après la méthode chimique qui consiste à les rapporter aux divers hydrates siliciques en remplaçant les hydrogènes oxhydryliques par les métaux fonctionnant avec leurs diverses atomicités. Voir plus haut pour les formules développées des divers hydrates siliciques.

2° D'après les analogies générales, c'est-à-dire classés en familles naturelles ou espèces définies. Les formules adoptées sont surtout celles données par M. Friedel au cours qu'il professe à la Sorbonne. Certaines sont celles de M. Tschermack; d'autres celles de Rammelsberg, de Descloizeaux. On a mentionné sur les formules les corps principaux seulement.

**Silicates classés d'après la méthode chimique :** *orthosilicates.* — Dans les orthosilicates la quantité d'oxygène des bases est à la quantité d'oxygène de la silice comme 1 : 1.

| | | |
|---|---|---|
| Péridot | $SiO^2, 2RO$ | (R = Mg, Fe). |
| Péridot fayalite | $SiO^2, 2RO$ | (R = Fe, Mg. |
| Péridot téphroïte | $SiO^2, 2RO$ | (R = Fe, Mn, Mg). |
| Willémite | $SiO^2, 2ZnO$ | |
| Phénakite | $SiO^2, 2glO$ | |
| Gadolinite | $SiO^2, 2RO$ | (R = Y, Ce, Fe, Gl). |
| Épidote | $6SiO^2, 3R^2O^3, 4CaO, H^2O$ | ($R^2 = Al^2, Fe^2$). |
| Épidote piémontite | $6SiO^2, 3R^2O^3, 4CaO, H^2O$ | ($R^2 = Al^2, Fe^2, Mn^2$). |
| Épidote allanite | $6SiO^2, 3R^2O^3, 4CaO, H^2O$ | ($R^2 = Al^2, Fe^2, Ce^2$). |
| Zoïsite | $6SiO^2, 3Al^2O^3, 4CaO, H^2O$ | |
| Grenats | $3SiO^2, R^2O^3, 3MO$ | |
| Grenat grossulaire | $3SiO^2, Al^2O^3, 3CaO$ | |
| Grenat pyrope | $3SiO^2, Al^2O^3, 3MgO$ | (Mg, Fe, Mn, Ca). |
| Grenat almandin | $3SiO^2, Al^2O^3, 3FeO$ | |
| Grenat spessartine | $3SiO^2, Al^2O^2, 3MnO$ | (Mn, Fe). |
| Grenat mélanite | $3SiO^2, Fe^2O^3, 3CaO$ | |
| Grenat ouwarovite | $3SiO^2, Cr^2O^3, 3CaO$ | ($Al^2$, Mg). |
| Feldspath anorthite | $2SiO^2, Al^2O^3, CaO$ | |
| Idocrase | $15SiO^2, 4R^2O^3, 18MO$ | M = Ca, Mg. $R^2 = Al^2, Fe^2$. |
| Liévrite | $6SiO^2, Fe^2O^3, 9RO$ | (R = Ca, Fe). |
| Zircon | $SiO^2, ZrO^2$ | |
| Dioptase | $SiO^2, CuO, H^2O$ | (eau basique). |
| Mésotype | $3SiO^2, Al^2O^3, Na^2O, 2H^2O$ | (eau basique). |
| Préhnite | $3SiO^2, Al^2O^3, 2CaO, H^2O$ | (eau basique). |
| Laumonite | $4SiO^2, Al^2O^3, CaO, 4H^2O$ | (eau basique). |

Micas potassiques.
Micas magnésiens.
Certaines wernérites.

*Disilicates hexabasiques.* — Les quantités d'oxygène des bases sont à celles de la silice comme 3 : 4.

| | | |
|---|---|---|
| Okénite . . . . . . . . . . . . | $2SiO^2, CaO\ 2H^2O$ | (eau basique). |
| Apophyllite. . . . . . . . . . . | $8SiO^2, 4CaO, 8H^2O + KF$ | (?) |
| Serpentine. . . . . . . . . . . | (?) | |
| Kaolin . . . . . . . . . . . . | (?) | |

*Bisilicates.* — Les quantités d'oxygène des bases sont à celles de la silice comme 1 : 2.

| | | |
|---|---|---|
| Wollastonite. . . . . . . . . | $SiO^2,CaO$ | |
| Enstatite. . . . . . . . . . . | $SiO^2, MgO$ | |
| Enstatite hypersthène. . . . . | $SiO^2,RO$ | $(R = Mg,fe,Al^2)$. |
| Pyroxène diopside. . . . . . . | $SiO,RO$ | $(R = Ca,Mg)$. |
| Pyroxène diallage. . . . . . . | $SiO^2,RO$ | $(R = Ca,Mg,fe,Al^2)$. |
| Pyroxène hedenbergite. . . . . | $SiO^2RO$ | $(R = Ca,Mg,fe)$. |
| Pyroxène augite. . . . . . . . | $SiO^2RO$ | $(R = Ca,Mg,fe,Al^2)$. |
| Amphibole trémolite. . . . . . | $SiO^2RO$ | $(R = Mg,Ca)$. |
| Amphibole actinote. . . . . . | $SiO^2RO$ | $(R = Mg,Ca,fe,H^2)$. |
| Amphibole hornblende. . . . . | $SiO^2RO$ | $(R = Mg,fe,Ca,Na^2,Al^2,H^2)$. |
| Anthophyllite. . . . . . . . . | $SiO^2RO$ | $(R = Mg,fe,Al^2,H^2)$. |
| Glaucophane. . . . . . . . . . | $SiO^2RO$ | $(R = Mg,Ca,Mn,Al^2,Fe^2,Na^2)$. |
| Rhodonite. . . . . . . . . . . | $SiO^2MnO$ | |
| Émeraude. . . . . . . . . . . | $6SiO^2,Al^2O^3,3glO$ | |
| Feldspath andésine. . . . . . | $4SiO^2.Al^2O^3,RO$ | $(R = Ca,Na^2)$. |
| Triphane. . . . . . . . . . . | $5SiO^2,4Al^2O^3,3RO$ | $(R = Na^2,Li^2,Ca)$. |
| Talc. . . . . . . . . . . . . | $4SiO^2,3MgO,H^2O$ | |
| Amphigène. . . . . . . . . . | $5SiO^2,Al^2O^3,K^2O$ | |

Achmite, œgyrine, eudyalite, pollux, babingtonite.

*Trisilicates.* — Le rapport de l'oxygène des bases à l'oxygène de la silice est :

1 : 3

| | |
|---|---|
| Orthose. . . . . . . . . . . . | $6SiO^2,Al^2O^3,K^2O$. |
| Albite. . . . . . . . . . . . . | $6SiO^2,Al^2O^3,Na^2O$. |

*Silicates basiques.* — Le rapport de l'oxygène des bases à celui de la silice est :

3 : 2

| | |
|---|---|
| Andalousite. . . . . . . . . . | $SiO^2,Al^2O^3$ |
| Disthène. . . . . . . . . . . | $SiO^2,Al^2O^3$ |

On voit que cette méthode a l'avantage de faire ressortir le type chimique des divers composés simples; elle permet de développer leurs formules avec facilité et de se rendre compte de leurs constitutions. Un certain nombre d'espèces ne peuvent pas rentrer dans les cadres indiqués.

**Silicates classés par espèces définies ou familles naturelles.** — L'ordre à suivre dans l'étude des différentes familles n'a pas grande importance, cependant on peut les diviser en :

Silicates exclusivement alumineux ;
Silicates non exclusivement alumineux anhydres ou peu hydratés ;
Silicates non exclusivement alumineux hydratés ;
Silicates non alumineux.

**Silicates d'alumine.** — On connaît trois silicates naturels presque exclusivement alumineux ; c'est-à-dire qui ne contiennent guère plus de 1 pour 100 de substances autres que la silice et l'alumine.

*Disthène.* — Masses laminaires appartenant au système anorthique avec

$$pt = 93^\circ 50'; \ pm = 100^\circ 50'; \ mt = 106^\circ 15'$$

ses analyses répondent sensiblement à la formule $SiO^2,Al^2O^3$.

*Andalousite.* — Cristaux gros et bien formés, mais souvent altérés, formant un prisme orthorhombique voisin de la symétrie quadratique avec

$$mm = 90^\circ 48'$$

On admet comme formule $SiO^2,Al^2O^3$, c'est-à-dire la même que pour le disthène, le silicate d'alumine serait donc dimorphe. Les analyses indiquent presque toujours un petit excès de silice (1 à 2 pour 100 en excès) qui correspond tantôt à la formule $(SiO^2)^9(Al^2O^3)^8$, tantôt à $(SiO^2)^{13}(Al^2O^3)^{12}$ environ.

*Sillimanite.* — Longs prismes cannelés appartenant au système orthorhombique. La forme primitive adoptée est $mm = 111^\circ$ ; mais cette substance présente en même temps que *m* les faces notées $g^5$ telles que $g^5g^5 = 91^\circ 45'$. Ce prisme devrait être pris comme forme primitive, ce qui rapprocherait de l'andalousite cette substance qui en diffère à peine.

La formule adoptée est tantôt $SiO^2,Al^2O^3$, d'après laquelle le silicate d'alumine serait trimorphe, tantôt $(SiO^2)^9(Al^2O^3)^8$ ; les analyses indiquent en effet toujours un petit excès de silice.

*Silicates non exclusivement alumineux anhydres ou peu hydratés.* — Cette division comprend un nombre considérable d'espèces ou de familles importantes qui ne paraissent liées entre elles par aucun lien net, et pour lesquelles l'ordre dans lequel on les étudie est indifférent.

**Famille des feldspaths.** — Cette famille est extrêmement importante au point de vue naturel, car plusieurs de ses termes entrent dans la composition de nombreuses roches. Nous entrerons dans un certain détail à son égard, tant à cause de son importance qu'à cause des discussions récentes et intéressantes qu'elle a soulevées.

Elle comprend 7 espèces, l'orthose, le microcline, l'albite, l'oligoclase, l'andésine, le labrador et l'anorthite, que certains savants regardent comme distinctes et

définies, tandis que d'autres les considèrent comme des types fréquemment réalisés entre lesquels viennent se placer des faisceaux de composés intermédiaires. Les cristaux d'orthose appartiennent au système clinorhombique; ceux des autres feldspaths appartiennent au système anorthique. Mais tous ont des formes très voisines les unes des autres, comme on peut en juger sur le tableau suivant :

| | ANGLES | | | RAPPORTS D'AXES | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | m t | m p | p g' | | | |
| Orthose | 118° 48′ | 112° 16′ | 90° | 1 | 1 | 0,46 |
| Microcline | 118° 31′ | 111° 17′ | 90° 16′ | » | » | » |
| Albite | 120° 47′ | 110° 50′ | 86° 24′ | 1 | 1,02 | 0,47 |
| Oligoclase | 120° 42′ | 110° 55′ | 86° 10′ | 1 | 1,01 | 0,48 |
| Andésine | 119-120 | 111-112 | 87-88 | » | » | » |
| Labrador | 121° 37′ | 110° 50′ | 86° 40′ | 1 | 0,98 | 0,455 |
| Anorthite | 120° 30′ | 110° 40′ | 85° 50′ | 1 | 0,98 | 0,46 |

On se trouve donc en présence d'une famille très bien définie ; cependant, si l'on passe à la comparaison des compositions chimiques, on trouve des différences profondes. Les feldspaths sont des composés de silice et d'alumine combinées soit à la potasse, soit à la soude, soit à la chaux, soit à un mélange des deux dernières bases. Les rapports entre les quantités d'oxygène des bases et de la silice sont très dissemblables et sont représentés par le tableau suivant :

| | OXYGÈNE | | |
|---|---|---|---|
| | d. RO *ou* d.$R^2O$ | d.$Al^2O^3$ | d.$SiO^2$ |
| Orthose | 1 | 3 | 12 |
| Microcline | 1 | 3 | 12 |
| Albite | 1 | 3 | 12 |
| Oligoclase | 1 | 3 | 10 |
| | 1 | 3 | 9 |
| Andésine | 1 | 3 | 8 |
| Labrador | 1 | 3 | 7 |
| | 1 | 3 | 6 |
| Anorthite | 1 | 3 | 4 |

On y voit que les rapports d'oxygènes ne sont pas fixes surtout pour les termes intermédiaires, oligoclase et labrador. Il faut ajouter de plus qu'ils sont représentés sur le tableau par des nombres simples, tandis que les analyses en indiquent de complexes très différents même de ceux cités. Ainsi pour des albites on a trouvé parfois 1 : 4 : 13 ou 1 : 3, 8 : 13, 2, valeurs qui s'écartent absolument de celles admises. En prenant pour l'oligoclase le rapport 1 : 3 : 10 et pour le labrador le rapport 1 : 3 : 6, on est conduit à représenter les feldspaths par les formules suivantes ; ce sont celles généralement admises en France :

| | | |
|---|---|---|
| Orthose . . . . . . . . . . . . | $K^2O,Al^2O^3,6SiO^2$. | |
| Microcline. . . . . . . . . . . | $(R^2O),Al^2O^3,6SiO^2$ | $(R=K,Na)$. |
| Albite . . . . . . . . . . . . . | $Na^2O,Al^2O^3,6SiO^2$ | |
| Oligoclase . . . . . . . . . . . | $(RO),Al^2O^3,5SiO^2$ | $(R=Na^2,Ca)$. |
| Andésine . . . . . . . . . . . | $(RO),Al^2O^3,4SiO^2$ | $(R=Na^2,Ca)$. |
| Labrador. . . . . . . . . . . . | $(RO),Al^2O^3,3SiO^2$ | $(R=Ca,Na^2)$. |
| Anorthite . . . . . . . . . . . | $CaO,Al^2O^3 2SiO^2$. | |

On voit que ces formules ont l'avantage de lier les divers feldspaths d'une manière remarquable : on passe d'un terme à l'autre par l'addition d'une molécule de silice. Elles ont un défaut, c'est non seulement de ne pas montrer du tout pourquoi ces divers termes ont entre eux des relations d'isomorphisme comme le prouvent les formes cristallines, mais même d'être en désaccord complet avec ce fait, car les volumes moléculaires qu'on en déduit sont différents. De plus, elles n'expliquent aucunement l'existence de termes intermédiaires entre ceux définis par les formules.

M. Tschermack envisage les feldspaths de la façon suivante : Il représente l'albite par la même formule que ci-dessus, $Na^2Al^2Si^6O^{16}$, et l'anorthite par la formule $Ca^2Al^4Si^4O^{16}$. Les volumes moléculaires qu'on en déduit sont égaux ; donc ces corps peuvent être isomorphes, et M. Tschermack considère les termes intermédiaires comme des mélanges, où entrent ces termes extrêmes fonctionnant comme corps isomorphes. Cette théorie rend compte de l'existence de termes à rapport d'oxygène quelconques, compris cependant entre deux rapports extrêmes. De plus, elle est en accord avec le fait plus ou moins établi, que les propriétés des feldspaths intermédiaires peuvent être déduites généralement de celle des deux termes extrêmes. Cependant MM. Fouqué et Michel Lévy n'ont jamais pu obtenir artificiellement que les types définis par les formules ci-dessus. M. Descloizeaux a trouvé que les propriétés n'étaient pas toujours celles qu'on pouvait déduire de la composition chimique. Enfin des albites aux rapports anomaux tels que 1 : 3, 8 : 13, 2 ne sont nullement explicables dans la manière de voir de M. Tschermack. On voit donc que, malgré le grand intérêt de cette conception, elle ne doit pas être considérée comme rendant un compte absolument exact des faits. Les premières formules n'en rendaient pas plus compte ; et la question reste ouverte jusqu'à ce que de nouvelles données ou idées viennent la résoudre.

*Pétalite.* — Masses cristallines ; ce minéral est très riche en silice, il en contient près de 80 pour 100 ; son intérêt consiste surtout en ce qu'il renferme plusieurs centièmes de lithine. Les rapports d'oxygène varient suivant les analyses. Certains auteurs admettent 1 : 3 : 20 ; d'autres admettent 1 : 3 : 18. Avec cette dernière valeur on peut représenter le pétalite par la formule $R^2O,Al^2O^3,9SiO^2$ avec $(R=Li,Na)$. On a indiqué aussi les formules $3R^2O,3Al^2O^3,27SiO^2$ et $3R^2O,4Al^2O^3,30SiO^2$.

*Triphane.* — Autre minéral lithinifère. On a représenté les analyses par la formule $3RO,4Al^2O^3,15SiO^2$ avec $(R=Li^2Na^2K^2Ca)$.

*Néphéline.* — Petits prismes hexagonaux fréquents dans certaines roches volca-

niques, on admet comme rapports d'oxygène soit 1 : 3 : 4 ce qui conduit à la formule $RO,Al^2O^3,2SiO^2$ avec ($R = Na^2,K^2,Ca$), soit 2 : 6 : 9 et la formule $4RO,4Al^2O^3,9SiO^2$.

*Amphigène.* — Cristaux maclés simulant un trapézoèdre du système cubique, mais dont la symétrie n'est qu'orthorhombique ou même peut-être anorthique.

La majorité des analyses s'accorde avec les rapports d'oxygène 1 : 3 : 5 ; d'où la formule $K^2O,Al^2O^3,4SiO^2$.

**Famille du lapis-lazuli.** — On rassemble dans cette famille un certain nombre de minéraux à composition quantitative variable, mais qui ont plusieurs caractères communs ; ils possèdent une même forme cristalline dérivant du cube ; ils renferment de la silice, de l'alumine, de la soude, et aussi soit du soufre, soit du chlore, soit ces deux éléments. Ils sont fréquemment colorés de façon remarquable. Certains auteurs prétendent qu'en supposant le soufre à l'état de sulfate de soude ou le chlore à l'état de chlorure de sodium, les autres éléments se trouvent dans la même proportion que dans un des feldspaths basiques, mais il ne faut pas attacher une grande importance à cette supposition, car la composition, de ces corps, tout à fait variable, ne permet pas de fixer de formule qui ait la moindre valeur. Les principales espèces sont les suivantes :

*Haüyne.* — Ce minéral ne renferme guère que du soufre comme élément particulier. Il se présente en cristaux qui constituent des dodécaèdres rhomboïdaux simples, ou combinés au cube ou à l'octaèdre. Sa couleur varie du bleu assez clair au gris.

*Noséane.* — Cette substance contient en plus du soufre un peu de chlore. Ses cristaux sont en dodécaèdres rhomboïdaux ; sa couleur est surtout grise.

*Lapis-lazuli.* — Ce minéral, qu'on désigne aussi sous le nom d'outremer, constitue la couleur bleue bien connue. Il renferme du soufre et une petite quantité de chlore. Il est plus souvent en masses compactes que les espèces précédentes; cependant ses cristaux sont aussi des dodécaèdres rhomboïdaux combinés avec les faces du cube.

*Sodalite.* — Cette espèce est tout à fait analogue aux précédentes, mais le chlore y tient la place du soufre qui manque complètement. Les cristaux sont des dodécaèdres rhomboïdaux combinés aux faces du cube. Sa couleur varie, elle est blonde, bleue, verte, rose.

**Cordiérite.** — Ce minéral forme une espèce à part qui ne se rattache nettement à aucune autre. Sa forme cristalline appartient au système orthorhombique. Il se présente à l'état cristallisé, quoique souvent en masses. Il est surtout employé à cause du trichroïsme très marqué qu'il possède. Sa composition chimique est complexe et variable ; les auteurs indiquent comme étant les plus probables les rapports d'oxygène 1 : 3 : 5 pour les bases monoxydes, les bases sesquioxydes et la silice.

Qualitativement il renferme surtout de la silice, de l'alumine, du sesquioxyde de fer et de la magnésie.

*Liévrite.* — Cette substance forme aussi une espèce isolée qui ne peut être rapprochée à juste titre d'aucune autre. Sa composition ne peut pas être jusqu'à présent représentée par une formule qui ait quelque valeur. Elle renferme de la silice, de la chaux, du protoxyde et du sesquioxyde de fer et une petite quantité d'eau.

*Staurotide.* — La staurotide est un silicate d'alumine et de fer; ce dernier s'y trouve très probablement aux deux états d'oxydation, mais comme l'on ignore les proportions relatives de chacun d'eux, il est superflu d'indiquer une formule jusqu'à ce que de nouvelles recherches soient venues élucider ce sujet.

**Famille des wernérites.** — Les minéraux rassemblés sous le nom de wernérites comprennent un assez grand nombre d'espèces qui montrent encore l'association d'une grande concordance entre leurs propriétés physiques, tandis que leur composition chimique varie. Ces minéraux cristallisent tous en prismes à base carrée possédant les mêmes dimensions et des propriétés biréfringentes à peu près identiques. Ils renferment comme éléments principaux de la silice, de l'alumine, de la chaux et de la soude; les rapports d'oxygène sont extrêmement variables et oscillent autour des types 1 : 2 : 3; 1 : 2 : 4; 1 : 2 : 5; 1 : 2 : 6; 1 : 3 : 4; 1 : 3 : 5; 1 : 3 : 6; de plus les rapports réels sont souvent non pas ceux représentés par ces nombres entiers, mais des nombres fractionnaires tels que : 1 : 2,2 : 3,4; 1 : 2,2 : 6,2; 1 : 3,2 : 5. Voici l'énumération des principales espèces avec les formules par lesquelles on les représente.

*Méionite.* — $6RO,4Al^2O^3,9SiO^2$ ($R = Ca,Na^2$), suivant certains auteurs; $8RO,6Al^2O^3,12SiO^2$ suivant d'autres.

*Strogonovite.* — Se rattache à la précédente.

*Paranthine.* $3RO,2Al^2O^3,6SiO^2$ ($R = Ca,Na^2$). — A cette espèce se rattachent de nombreuses variétés qu'on désigne sous les noms de scapolite, ékébergite, glaucolite, paragolite, certaines courseranites.

*Dipyre.* $3RO,2Al^2O^3,9SiO^2$($R = Na^2,Ca$). — Quelques scapolites s'y rattachent. La scoléxérose, la courseranite, quelques scapolithes fournissent des rapports d'oxygène voisins de 1 : 3 : 5 ou de 1 : 3 : 6.

Il n'y a pas besoin d'insister sur le peu de valeur sérieuse qu'ont ces formules. On voit du reste qu'elles n'expliquent nullement le fait intéressant, c'est-à-dire que ces corps forment une famille bien définie.

**Famille des épidotes.** — Cette famille comprend des espèces moins étroitement unies entre elles que les espèces de la famille précédente, car certaines sont

orthorhombiques, alors que la plupart sont clinorhombiques. On ne les rapporte même pas à des prismes primitifs semblables, ce qui est une faute manifeste. Souvent les auteurs disjoignent ces différentes espèces, mais la forme générale de leurs cristaux, qui se présentent en baguettes allongées ou en masses bacillaires, leur composition chimique, qui est semblable, rendent préférable leur réunion.

*Épidote.* — L'espèce qui porte particulièrement le nom d'épidote se présente en baguettes dérivant d'un prisme clinorhombique allongé suivant l'axe de symétrie. La forme primitive adoptée est $mm = 69°56'$; $pa^1 = 116°8'$. Cette espèce contient comme éléments principaux de la silice, de l'alumine, du sesquioxyde de fer, de la chaux et de l'eau en petites quantités, 2 p. 100 environ. Si l'on ne tient pas compte de l'eau, les rapports d'oxygène sont 1 : 2 : 3, c'est-à-dire les mêmes que pour la méionite et pour la zoïsite ; la formule qui y correspond est $6CaO,4R^2O^3,9SiO^2$. Si l'on ne néglige pas la teneur en eau, les rapports se transforment en

| | | | |
|---|---|---|---|
| ox. d. $H^2O$ : | ox. d. RO : | ox. d. $R^2O^3$ : | ox. d. $SiO^2$. |
| 1 : | 4 : | 9 : | 12 ; |

d'où la formule $H^2O,4CaO,3R^2O^3,6SiO^2$..

Cette espèce contient presque toujours aussi quelques centièmes de magnésie et de fer à l'état de protoxyde.

*Piémontite.* — La piémontite possède la même forme cristalline et la même composition que l'épidote, mais elle contient de 18 à 20 pour 100 de manganèse à l'état de sesquioxyde.

*Zoïsite.* — La zoïsite possède la même composition chimique que l'épidote, sauf qu'elle ne contient que très peu de fer ; le faciès général de ces cristaux est le même, mais ils appartiennent au système orthorhombique. La forme primitive n'a pu être déterminée qu'en partie, parce que les cristaux sont très rarement terminés et ne montrent que les faces parallèles à la direction de l'allongement. On a adapté une forme primitive en prenant deux de ces faces pour faces m, avec $mm = 116°16'$ ; mais il vaudrait beaucoup mieux en choisir une autre et coucher le prisme, ce qui permettrait de saisir les rapprochements cristallographiques de ce prisme avec celui de l'épidote.

*Allanites.* — Les minéraux réunis dans le groupe des allanites forment peut-être plusieurs espèces distinctes ; on n'est pas fixé sur leur composition quantitative et sur la valeur des rapports d'oxygène ; ils paraissent voisins de ceux de l'épidote. Les allanites sont des silicates de l'alumine, de fer, de chaux, et de métaux précieux tels que cérium, lanthane, didyme. La forme cristalline est tout à fait analogue et voisine de celle de l'épidote : $mm = 70°$. Ces minéraux se présentent le plus fréquemment en masses cristallines noires.

*Orthites.* — Ce qui vient d'être dit pour les allanites peut être répété pour les orthites, qui n'en diffèrent que par une proportion d'eau parfois assez forte. Cepen-

dant la plupart des bonnes analyses conduisent aux rapports d'oxygène des grenats. La forme cristalline et la manière d'être sont très voisines de celles des allanites.

**Idocrases.** — Les idocrases sont généralement considérées comme formant une seule espèce avec des variétés, cependant la composition chimique varie assez pour qu'il soit difficile d'assiguer une formule qui ait quelque valeur générale. Ce qu'on peut dire d'exact, c'est que les rapports d'oxygène entre les bases et la silice sont 1 : 1, et que par conséquent les idocrases sont des orthosilicates. Les bases sesquioxydes et les bases protoxydes varient entre elles, de telle sorte que leurs rapports d'oxygène oscillent autour de la valeur 2 : 3. Qualitativement, cette espèce renferme de la silice, de l'alumine, du sesquioxyde de fer, de la chaux, de la magnésie et d'autres éléments, mais en plus faible proportion.

Les idocrases cristallisent toutes en prismes à base carrée.

**Famille des grenats.** — Les grenats forment une famille très bien définie, au point de vue chimique comme au point de vue physique. Ils cristallisent tous en dodécaèdres rhomboïdaux, ou en trapézoèdres appartenant au système cubique, ou en formes pseudocubiques qui groupées réalisent la symétrie apparente et l'aspect des solides précédents.

Les grenats sont des orthosilicates et les rapports d'oxygène sont 1 : 1 : 2; d'où la formule générale $3MO,R^2O^3,3SiO^2$. Les diverses espèces se distinguent par la substitution isomorphique de la chaux, de la magnésie, du protoxyde de fer et du protoxyde de manganèse d'une part; et d'autre part par celle de l'alumine, du sesquioxyde de fer et du sesquioxyde de chrome. Ces divers corps pouvant du reste coexister en diverses proportions dans les différents grenats.

*Grossulaire.* — Grenat alumino-calcique $3CaO,Al^2O^3,3SiO^2$, jaune, ou en général de couleurs claires.

*Pyrope.* — Grenat alumino-magnésien $3MgO,Al^2O^3,3SiO^2$; sa couleur est surtout le rouge-brun; il renferme toujours une notable proportion de fer.

*Almandin.* — Grenat alumino-ferreux, $3FeO,Al^2O^3,3SiO^2$; c'est l'espèce la plus commune; sa couleur varie du rouge au brun.

*Spessartine.* — Grenat alumino-manganeux, $3MnO,Al^2O^3,3SiO^2$; jaunâtre ou brun-rougeâtre.

*Mélanite.* — Grenat ferro-calcique, $3CaO,Fe^2O^3,3SiO^2$; cette espèce présente des couleurs très diverses suivant les échantillons, qui sont noirs, jaunes, verts, verts-jaunâtres, bruns. C'est à cette espèce que se rattachent les variétés connues sous les noms de grenat aplome, grenat topazolite, grenat colophonite, etc.

*Ouwarovite.* — Grenat chromo-calcique $3CaO, Cr^2O^3,3SiO^2$; sa couleur est un beau vert émeraude.

**Emeraude.** — Cette espèce isolée, et bien définie chimiquement et physiquement, est un silicate de glucine et d'alumine dont la composition correspond à la formule

$$3glO,Al^2O^3,6SiO^2.$$

Ses cristaux appartiennent au système hexagonal; c'est un des rares corps possédant une symétrie hexagonale et non ternaire.

Au microscope polarisant on constate les phénomènes caractéristiques d'une substance orthorhombique groupée.

On désigne plus particulièrement par le nom d'émeraude les variétés vertes, et par le nom de béryl les variétés bleues ou incolores.

**Famille des micas.** — Les divers micas forment une famille naturelle de première importance, parfaitement définie au point de vue physique, mais dont la composition chimique est si complexe et varie d'une manière si irrégulière que l'on n'a pas pu jusqu'à présent trouver de formule qui représente d'une manière satisfaisante les diverses espèces de micas. La seule chose qui paraisse établie, c'est que le rapport de l'oxygène des bases réunies est à celui de la silice comme 1 : 1, et que par conséquent les micas sont des orthosilicates. Cette remarque ne s'applique plus aux micas lithiques, qui contiennent une proportion de fluor pouvant monter à 10 pour 100 et auquel on ne sait pas quel rôle faire jouer.

Les micas contiennent surtout de la silice, de l'alumine, du fer, de la magnésie, de la potasse, parfois de la lithine, souvent du fluor et de petites quantités d'eau.

M. Tschermack considère les micas comme formés par l'union en proportions variables des divers silicates suivants : 1° deux silicates alumino-potassiques $3K^2O,3Al^2O^3,6SiO^2$ et $3K^2O,2Al^2O^3,6SiO^2$, dans lesquels K peut être remplacé partiellement par Na,Li,H ; 2° un silicate magnésien $12MgO,6SiO^2$, dans lequel Mg peut être remplacé par Fe et Mn; 3° deux corps, l'un fluoré, l'autre hydrogéné, de formules $Si^{10}O^8F^{24}$ et $Si^{10}O^{24}H^8$. Mais l'existence de ces composés comme partie constituante du mica n'est nullement démontrée et par conséquent une conception aussi complexe, du moment qu'elle n'est pas certaine ou très probable, ne présente plus guère d'avantages.

Les micas sont caractérisés au point de vue cristallographique par un clivage extrêmement facile qui permet de les diviser en feuillets d'une minceur excessive. Leur forme cristalline est un peu incertaine, car les cristaux étant développés parallèlement au clivage facile ne présentent souvent pas les autres faces d'une manière bien déterminable ; ils sont de plus fréquemment maclés. Certains minéralogistes rapportent tous les micas au système orthorhombique avec un prisme primitif voisin de 120°; d'où l'apparence hexagonale et les macles. Ils admettent de plus que ces minéraux sont hémièdres à faces parallèles. D'autres savants les rapportent au système clinorhombique avec un prisme primitif voisin de 120°, et voisin d'être droit.

La dispersion optique est celle d'une substance orthorhombique. Les phénomènes optiques que montrent les micas sont du reste très divers; certains montrent la croix et les anneaux des substances uniaxes; d'autres deux axes optiques très rapprochés; les micas de ces deux catégories sont riches en magnésie; d'autres enfin, surtout ceux potassiques et lithifères, montrent deux axes optiques très écartés.

*Micas magnésiens.* — Les principales espèces sont : la *phlogopite*, qui est verte ou brunâtre, contient de l'alumine, de la magnésie, de la potasse, très peu de fer et quelques centièmes d'eau et de fluor.

La *biotite*, verte ou brune, renferme : alumine, magnésie, de la potasse, un peu de fer, très peu d'eau et de fluor.

Le *méroxène*, qui est vert, contient les mêmes éléments que la précédente espèce, mais une assez forte proportion de fer qui s'accroît encore dans le *lépidomélane*.

*Micas potassiques.* — La principale espèce est la *muscovite*, qui est blanchâtre ou de couleurs claires; elle renferme beaucoup d'alumine, de la potasse, peu de magnésie, de fer et de fluor, mais quelques centièmes d'eau. C'est le plus commun des micas, celui qu'on rencontre en grandes lames et dans les roches primaires.

*Micas lithifères.* — L'espèce principale est le *lépidolithe*, qui forme des écailles nacrées d'un violet pâle; il renferme de l'alumine, de la potasse, plusieurs centièmes de lithine, un peu d'eau et plusieurs centièmes de fluor.

Hors de ces catégories viennent se placer la *margarite*, qui renferme de l'alumine, de la chaux et quelques centièmes d'eau, et l'*astrophyllite*, qui contient de l'acide titanique, de la zircone et du manganèse.

**Famille des chlorites.** — A côté des micas viennent se placer les chlorites. Ces minéraux ont encore comme faciès général une disposition en lames parallèles et sont facilement clivables suivant cette direction. Les lamelles sont encore flexibles, mais ne sont plus guère élastiques comme celles du mica.

La composition chimique de ces silicates est encore mal définie et se prête peu à une représentation exacte, surtout par une formule générale qui embrasserait les trois espèces qui composent cette famille. Les chlorites comprennent comme éléments principaux de la silice, de l'alumine, de la magnésie, de l'eau en proportion marquée, 10 à 12 pour 100 environ; puis de petites quantités d'éléments accessoires, oxydes de fer, de chrome, etc.

La forme cristalline des trois espèces de chlorite paraît devoir être rapportée à un prisme clinorhombique limite voisin de 120°, lequel offrirait des groupements nombreux et divers simulant une symétrie ternaire ou hexagonale (Mallard).

*Pennine.* — Cette espèce se présente le plus souvent en plaques triangulaires, paraissant dériver d'un rhomboèdre; elle peut être représentée par la formule approximative $4SiO^2,Al^2O^3,7MgO,5H^2O$.

On peut rattacher à cette espèce la kämmérérite, qui présente des teintes violacées et contient quelques centièmes de chrome.

*Clinochlore.* — Le clinochlore se présente en grandes lames vertes, montrant fréquemment un groupement de 6 individus enchevêtrés. Les analyses correspondent à peu près à l'une des deux formules suivantes : $5SiO^2,2Al^2O^3,8MgO,7H^2O$ ou $5SiO^2,2Al^2O^3,9MgO,7H^2O$, suivant qu'on suppose le fer à l'état de sesquioxyde ou de protoxyde.

*Ripidolite.* — Ce minéral se présente en lames souvent assez petites et groupées. Les analyses peuvent être représentées d'une manière approchée par la formule

$$5SiO^2,2Al^2O^3,9MgO,7H^2O.$$

Le fer, qui est beaucoup plus abondant que dans les deux autres chlorites, y existe surtout à l'état de protoxyde.

**Famille des tourmalines.** — Cette famille, très importante à plusieurs points de vue, est aussi bien définie sous le rapport physique que mal définie sous le rapport chimique. Les divers termes ou espèces qui la composent se rapportent tous au même type cristallin, le type rhomboédrique, avec des formes primitives identiques ; celle adoptée est un rhomboèdre de 133°8'. Les cristaux sont hémièdres, la direction de dissymétrie coïncidant avec l'axe vertical ; ils montrent tous les phénomènes d'électricité polaire. Les cristaux sont à peu près toujours développés suivant l'axe du prisme. Sous le rapport chimique les tourmalines sont on ne peut plus complexes ; elles renferment comme éléments principaux de la silice, de l'acide borique, de l'alumine, de la magnésie, de l'oxyde de fer, du fluor ; à ces éléments viennent se joindre de l'oxyde de manganèse, de la chaux, de la soude, de la lithine et même de petites quantités d'acide phosphorique. De plus, les quantités relatives des divers éléments varient d'une espèce à une autre, d'une manière telle qu'on ne saisit aucunement quel lien peut relier des espèces ayant des compositions chimiques aussi disparates. Le tableau suivant, dû à M. Rammelsberg, fait connaître les rapports des quantités d'oxygène dans les diverses espèces et met bien ces faits en évidence.

| TOURMALINES | Ox. d. RO | Ox. d. $R^2O^3$ | Ox. d. $SiO^2$ | Ox. d. $B^2O^3$ |
|---|---|---|---|---|
| Magnésiennes | 1 | 3 | 4 | 1 |
| Ferro-magnésiennes | 1 | 4 | 5 | 1 |
| Ferrifères | 1 | 6 | 6 | 2 |
| Ferro-manganésiennes | 1 | 9 | 9 | 2 |
| Manganésienne et lithifères | 1 | 12 | 12 | 4 |

Il est nécessaire d'ajouter que ces nombres simples sont des interprétations de rapports expérimentaux complexes, et que, de plus, les termes de passage entre ces diverses classes existent ; ces classes ne représentent que des types choisis à cause de plus grande simplicité.

La teneur en acide borique ne s'écarte pas beaucoup de 8 pour 100 et la proportion de fluor de 2 pour 100.

La couleur des tourmalines varie beaucoup, certaines sont incolores ou très légèrement rosées ; ce sont les variétés manganésiennes, qui du reste peuvent atteindre jusqu'à un rouge terne assez foncé. Les variétés vertes ou bleues sont ferro-manganésiennes ; les brunes sont magnésiennes ; celles d'un brun foncé sont ferro-magnésiennes. Les variétés noires sont surtout ferrifères.

**Axinite.** — Cette espèce est comme la précédente un silico-borate contenant comme bases des quantités variables de chaux, d'oxyde de fer, d'oxyde de manganèse, de magnésie, d'alumine. Elle est très bien définie au point de vue physique et cristallographique et ses cristaux, qui appartiennent au système anorthique, sont toujours très bien formés.

On ne peut cependant pas assigner à l'axinite une formule qui ait quelque valeur, car les analyses montrent que la composition chimique n'est pas constante. Ainsi la proportion d'acide borique varie de 1,4 à 6,6. Les analyses à teneur moyenne présentent à peu près les rapports suivants :

| Ox. d. RO | Ox. d. $R^2O^3$ | Ox. d. $SiO^2$ | Ox. d. $B^2O^3$ |
|---|---|---|---|
| 2 | 4 | 7 | 1 |

La couleur habituelle des cristaux varie du brun au violet sale.

**Famille des zéolithes.** — Les minéraux réunis dans cette famille paraissent au premier abord moins bien réunis par les caractères cristallographiques que ceux des familles qui ont été étudiées jusqu'à présent. Les diverses espèces qui la composent montrent en effet des cristaux qui appartiennent ou paraissent appartenir à tous les systèmes cristallins. Mais lorsqu'on étudie leurs formes primitives avec détail, on trouve au contraire entre les différents termes des rapprochements qui présentent le plus haut intérêt.

Ces minéraux ont comme caractères communs une couleur généralement blanche ; une dureté assez faible, une grande teneur en eau, laquelle est retenue avec si peu d'énergie que l'exposition dans un air sec leur en fait perdre souvent une grande partie.

Ce sont des silicates d'alumine, de soude, de potasse, de chaux ou de baryte. Si l'on soustrait la quantité d'eau que ces minéraux renferment, les autres éléments, dans les diverses espèces, se trouvent justement dans les mêmes rapports que dans les diverses espèces de feldspaths, ainsi qu'on pourra le voir dans le tableau ci-dessous.

Ces silicates se rencontrent fréquemment ensemble et ont un gisement général commun ; ils remplissent les creux ou amygdales dans les roches basiques.

Ces silicates se montrent très fréquemment maclés de façons nombreuses et complexes, simulant des types de symétrie avancée. C'est ainsi que plusieurs d'entre eux dont les cristaux paraissent appartenir au système cubique ou au système ternaire, montrent en lumière polarisée les phénomènes optiques caractéristiques des systèmes à 2 axes optiques. C'est alors le groupement de plusieurs cristaux élémentaires qui réalise cette pseudosymétrie, et l'on sait qu'en ce cas ces cristaux possèdent toujours un réseau à forme-limite. Ce sont les paramètres de ces réseaux qu'il faudrait connaître pour pouvoir comparer les diverses zéolithes entre elles, et malheureusement il est parfois assez difficile de déterminer ces réseaux réels. M. Mallard, qui a pu calculer un certain nombre d'entre eux, est

arrivé à cette conclusion que pour la plupart des zéolithes, quel que soit le système cristallin, les trois axes de la forme primitive sont entre eux à peu près comme $\sqrt{2} : \sqrt{2} : 1$, c'est-à-dire comme un axe quaternaire du cube et 2 axes binaires. Toutes les zéolithes calculées ont donc un réseau à forme-limite qui explique leurs nombreux groupements. Dans le tableau suivant, où nous avons réuni les principales zéolithes, on trouvera : d'abord les rapports entre les quantités d'oxygène dans les bases monoxydes, sesquioxydes, dans la silice et dans l'eau; puis le système cristallin réel quand il est connu, ce qui n'est pas pour toutes les zéolithes; nous mentionnerons plus loin les systèmes apparents et les groupements; enfin on a indiqué les substances où les rapports d'axes ont pu être calculés et sont voisins des nombres cités.

| NOM | Ox. d. RO | Ox. d. $Al^2O^3$ | Ox. d. $SiO^2$ | Ox. d. $H^2O$ | R = | SYSTÈME CRIST. | RAPPORTS D'AXES VOISINS DE |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Thomsonite . . . | 1 | 3 | 4 | 2,5 | Ca,$Na^2$ | ort. | $\sqrt{2} : \sqrt{2} : 1$. |
| Gismondine . . . | 1 | 3 | 4,5 | 4,5 | Ca,$K^2$ | an? | $\sqrt{2} : \sqrt{2} : 1$. |
| Mésotype . . . . | 1 | 3 | 6 | 2 | $Na^2$ | ort. | $\sqrt{2} : \sqrt{2} : 1$. |
| Mésolyte . . . . | 1 | 3 | 6 | 3 | Ca,$Na^2$ | an? | $\sqrt{2} : \sqrt{2} : 1$. |
| Scolésite . . . . | 1 | 3 | 6 | 3 | Ca | clin. | $\sqrt{2} : \sqrt{2} : 1$. |
| Lévyne. . . . . | 1 | 3 | 6 | 5 | Ca | tern ? | » |
| Analcime . . . . | 1 | 3 | 8 | 2 | $Na^2$ | ort. | $\sqrt{2} : \sqrt{2} : 1$. |
| Eudnophite . . . | 1 | 3 | 8 | 2 | $Na^2$ | ort. | » |
| Christianite . . . | 1 | 3 | 8 | 4 | Ca,$K^2$ | ort. | $\sqrt{2} : \sqrt{2} : 1$. |
| Laumonite . . . | 1 | 3 | 8 | 4 | Ca | clin. | $\sqrt{2} : \sqrt{2} : 1$. |
| Gmélinite. . . . | 1 | 3 | 8 | 6 | Ca,$Na^2$ | tern? | » |
| Chabasie . . . . | 1 | 3 | 9 | 7 | Ca,$Na^2$ | an? | » |
| Faujasite . . . . | 1 | 3 | 9 | 9 | Ca,$Na^2$ | cub? | $\sqrt{2} : \sqrt{2} : 1$. |
| Épistilbite. . . . | 1 | 3 | 12 | 5 | Ca | clin? | » |
| Heulandite . . . | 1 | 3 | 12 | 5 | Ca | clin. | » |
| Brewstérite . . . | 1 | 3 | 12 | 5 | Sr,Ba,Ca | clin. | » |
| Stilbite. . . . . | 1 | 3 | 12 | 6 | Ca | clin. | $\sqrt{2} : \sqrt{2} : 1$. |
| Harmotome . . . | 1 | 3 | 12 | 6 | Ba | ort. | $\sqrt{2} : \sqrt{2} : 1$. |
| Édingtonite . . . | 1 | 4 | 7 | 4 | Ba | quat. | $\sqrt{2} : \sqrt{2} : 1$. |
| Prehnite . . . . | 2 | 3 | 6 | 1 | Ca | ort. | » |

Les systèmes cristallins indiqués sur le tableau ne donnent pas du tout idée du faciès général des cristaux, qui, en raison des macles multiples, est souvent très différent.

Ainsi la *gismondine* paraît être en cristaux réalisant un octaèdre quadratique.

L'*analcime* simule d'une façon parfaite un trapézoèdre du système cubique.

La *chabasie* se présente en rhomboèdres.

L'*harmotome* est constitué par une macle de 4 ou de 8 cristaux.

La *stilbite* présente souvent ce même groupement.

*Euclase.* — Ce minéral est un silicate double d'alumine et de glucine hydraté. Sa composition est représentée par la formule $2glO,Al^2O^3,2SiO^2 + H^2O$.

Ses cristaux sont bien formés et dérivent du système clinorhombique. Ils sont le plus souvent incolores ou bleuâtres.

**Argiles.** — On réunit sous le nom d'argiles de nombreux silicates d'alumine hydratés, plus ou moins impurs, et de compositions variables. Les argiles sont amorphes. On a coutume de les diviser en 4 groupes qui sont les suivants :

*Kaolin.* — C'est l'argile la plus pure; elle est blanche, elle happe un peu à la langue; elle est faiblement plastique ; elle contient environ 10 pour 100 d'eau. C'est la terre à porcelaine.

*Argile plastique.* — Les argiles de ce groupe sont teintées, mais peu fortement. Elles happent fortement à la langue et sont éminemment plastiques; elles contiennent environ 12 pour 100 d'eau. C'est la terre à faïences et à poteries.

*Argile smectique* ou terre à foulon, jaunâtre ou brune. — Ne happe presque pas à la langue et n'est plus guère plastique. La proportion d'eau est 20 à 30 pour 100 environ.

*Bol.* — On désigne sous ce nom des argiles très ferrugineuses. Leur couleur varie du brun au rougeâtre; elles happent à la langue assez fortement, mais ne font plus pâte avec l'eau.

*Silicates non alumineux.*

**Famille des amphiboles.** — Les espèces réunies sous cette dénomination ont une forme cristalline commune qui est un prisme clinorhombique de 124°11′; elles ont de plus comme caractéristique un clivage facile suivant les faces mm de ce prisme. Leur composition est celle d'un bisilicate et peut être exprimée par la formule générale $RO,SiO^2$ lorsqu'on compte comme base la petite quantité d'eau que les amphiboles renferment presque toujours. Les principales espèces sont :

La *trémolite,* dans laquelle R = Ca, Mg, fe, avec une prédominance de la magnésie sur la chaux et peu de fer. Sa couleur est blanchâtre. C'est à cette espèce que se rattachent l'asbeste ou amianthe et le jade.

L'*actinote* contient toujours plus de magnésie que de chaux; l'oxyde ferreux est assez abondant et dépasse souvent 10 pour 100. La couleur est verte et plus ou moins foncée.

La *hornblende* est une amphibole noire qui contient de l'oxyde ferreux en notable proportion, car il peut atteindre 30 pour 100. Mais ce qui la distingue surtout, c'est qu'elle renferme parfois près de 15 pour 100 d'alumine et plusieurs centièmes de sesquioxyde de fer. On n'est pas fixé sur le rôle qu'y jouent ces sesquioxydes, dont la présence ne concorde pas avec la formule indiquée. On est forcé

d'admettre qu'ils remplacent isomorphiquement soit des protoxydes, soit de la silice, ou bien, comme le pensent certains savants, qu'ils n'y existent qu'en guise d'impuretés. La question n'est encore résolue ni dans un sens ni dans l'autre.

On rattache encore à l'amphibole le *glaucophane*, l'*arfvedsonite* et l'*anthophyllite*. Cette dernière cependant est orthorhombique et son clivage est parallèle à la face $g^1$.

**Famille des pyroxènes.** — Les espèces réunies sous cette dénomination possèdent une même forme cristalline ; celle d'un prisme clinorhombique, de 87°,5',et des clivages parallèles aux faces m, $h^1$ et $g^1$, les premiers étant les plus faciles à produire. La composition chimique est à peu près la même que pour l'amphibole, sauf une prédominance de la chaux sur la magnésie et la non-présence ou la très faible proportion de l'eau. Sa formule générale est donc encore $RO,SiO^2$. Les principales espèces sont les suivantes :

Le *diopside*, qui est blanchâtre ou verdâtre. Il ne contient guère que de la chaux et de la magnésie, très peu d'oxyde de fer.

Le pyroxène *sahlite* contient une proportion notable d'oxyde ferreux. Sa couleur est un vert plus ou moins foncé.

L'*hédenbergite*, qui est vert très foncé ou noir. Ses cristaux sont très brillants. Il contient aussi une forte quantité, 15 à 20 pour 100 d'oxyde ferreux.

L'*augite*, qui est noire; elle contient, comme les précédentes espèces, de la chaux, de la magnésie, de l'oxyde ferreux. Elle s'en distingue par la présence de plusieurs centièmes d'alumine dont le rôle est sujet aux mêmes incertitudes que le rôle de l'alumine que contient la hornblende dans la famille des amphiboles.

On rattache encore au pyroxène le *diallage* minéral souvent verdâtre qui possède une composition voisine de celle du pyroxène sahlite, sauf quelques centièmes d'alumine. Il cristallise aussi dans un prisme clinorhombique de 87°, mais ne possède qu'un clivage parallèle aux faces $h^1$.

**Famille des enstatites.** — Les minéraux de cette famille sont encore des bisilicates de magnésie, d'oxyde ferreux et de chaux, mais dans lesquels la chaux n'existe qu'en très faible proportion. La formule est encore $RO;SiO^2$. La forme cristalline est celle d'un prisme orthorhombique de 93°. Les clivages varient d'une espèce à l'autre. Les principales espèces sont :

L'*enstatite*, qui ne contient presque que de la magnésie avec un peu d'oxyde ferreux et un peu d'alumine. Sa couleur est blanchâtre. Ses clivages sont parallèles aux faces m.

La *bronzite* contient davantage d'oxyde ferreux que la précédente espèce. Elle est brune et montre des reflets parfois assez jolis dont elle a tiré son nom. Ses clivages sont parallèles à m et à $g^1$.

L'*hypersthène* contient une forte proportion, 20 à 30 pour 100 d'oxyde ferreux. Sa couleur est d'un brun souvent très foncé. Ses clivages sont parallèles à $g^1$.

**Wollastonite.** — Cette espèce constitue le bisilicate de chaux $CaO,SiO^2$. Ses cristaux appartiennent au système clinorhombique avec mm = 95°,35′. Sa couleur est blanchâtre.

*Rhodonite.* — Ce minéral est le bisilicate de manganèse $MnO,SiO^2$ ; il contient du reste souvent un peu de chaux, d'oxyde ferreux, de manganèse et même d'oxyde de zinc. Sa forme cristalline est un prisme anorthique de 73°48′. Sa couleur est un rose rougeâtre.

**Famille du péridot.** — Les divers termes de cette famille ne diffèrent entre eux que par le remplacement isomorphique de la magnésie par l'oxyde ferreux. Ces minéraux sont des orthosilicates ; leur formule générale est donc $2RO,SiO^2$. Tous cristallisent dans le système orthorhombique; la forme primitive adoptée est telle que mm = 119°13′.

*Forstérite.* — C'est l'espèce la moins ferrifère ; elle contient cependant encore 2 pour 100 d'oxyde ferreux.

*Chrysolithe.* — Cette espèce est transparente et cristallisée, sa couleur est le jaune verdâtre ; elle contient environ 8 pour 100 d'oxyde ferreux.

*Olivine.* — C'est le péridot le plus commun ; sa couleur est semblable à celle de la chrysolithe, mais les échantillons sont moins transparents et se présentent presque toujours en grains cristallisés, mais à contours quelconques. La teneur en oxyde ferreux varie de 10 à 20 pour 100.

L'*hyalosidérite* forme des grains à surface irisée et renferme près de 30 pour 100 d'oxyde ferreux.

*Fayalite.* — Cette espèce ne contient plus du tout de magnésie; elle représente donc le bisilicate ferreux ; cependant il convient de noter la présence de 3 à 4 pour 100 d'alumine dont le rôle n'est pas déterminé. La fayalite forme des masses noires et opaques.

**Phénakite.** — Cette espèce est le bisilicate de glucine $2GlO,SiO^2$. Elle cristallise en rhomboèdre de 116°36′.

*Willémite.* — Cette substance constitue le bisilicate de zinc anhydre $2ZnO,SiO^2$. Les cristaux dérivent d'un rhomboèdre de 116°1′.

*Calamine.* — Cette espèce est un silicate de zinc hydraté dont la formule est $SiO^2,2ZnO,H^2O$. L'eau peut être considérée comme saturant partiellement le zinc, ce qui fait de la calamine un bisilicate.

Le système cristallin est le système orthorhombique avec hémiédrie à faces inclinées; mm = 104°13′.

*Dioptase.* — Silicate hydraté de cuivre correspondant à la formule $SiO^2,CuO,H^2O$. Belle couleur verte. Ses cristaux sont des rhomboèdres avec pp $= 95°,55'$.

*Chrysocolle.* — Autre silicate hydraté de cuivre répondant à peu près à la formule $SiO^2,CuO,2H^2O$. Masses bleuâtres et amorphes.

**Talc.** — Ce minéral forme des lames blanchâtres, onctueuses au toucher, facilement clivables parallèlement à une direction qui est celle de l'aplatissement des lames comme dans les micas et dans les chlorites. Le système cristallin n'est pas déterminable avec précision, cependant on peut dire que les cristaux dérivent d'un prisme voisin de 120°, orthorhombique ou clinorhombique. Le talc est un silicate de magnésie hydraté, mais sa composition varie un peu au point de vue quantitatif, surtout pour l'eau, dont la teneur oscille entre 0 et 6 pour 100. Les analyses moyennes sont représentées par la formule $3MgO,4SiO^2,H^2O$.

*Stéatite.* — Cette espèce possède la même composition que le talc, et présente aussi des variations de même ordre dans sa composition, mais elle se présente en masses compactes.

*Magnésite.* — Cette espèce est encore un silicate de magnésie hydraté; elle contient plus d'eau que les espèces précédentes, car la proportion en varie de 10 à 20 pour 100. Ces deux valeurs-limites correspondent aux deux formules $2MgO,3SiO^2,2H^2O$ et $2MgO,3SiO^2,4H^2O$. La magnésite est blanche, compacte, non cristallisée; elle happe fortement à la langue, propriété que ne possède pas la stéatite.

*Serpentines.* — Les minéraux qui se rapportent à la serpentine forment un groupe d'espèces plutôt qu'une espèce définie. Du reste les serpentines ne sont pas cristallisées; elles sont compactes, grenues ou fibreuses. Les plus pures sont des silicates de magnésie hydratés avec une plus ou moins grande quantité d'oxyde ferreux. Les analyses moyennes sont représentées par les formules $3MgO,2SiO^2,2H^2O$ ou $3H^2O$.

*Apophyllite.* — Cette espèce cristallise en apparence dans le système quaternaire, mais en réalité cette symétrie n'est qu'apparente et provient du groupement de cristaux élémentaires clinorhombiques. La composition chimique est assez complexe; c'est un silicate de chaux hydraté et fluorifère. La formule rapportée à un atome de fluor est $Ca^4KH^{16}Si^8FO^{28}$. Sa couleur est blanche; l'aspect et le gisement sont les mêmes que ceux des zéolithes dont cette substance diffère surtout par l'absence d'alumine.

*Datholite.* — Silico-borate de chaux hydraté répondant à la formule

$$2CaO,2SiO^2,B^2O^3,H^2O.$$

*Sphène.* — Le sphène est un silico-titanate de chaux $SiO^2,TiO^2CaO$. Sa couleur est jaune ou brune. Ses cristaux sont des prismes clinorhombiques.

*Zircon.* — Cette espèce constitue le silicate de zircone $SiO^2ZrO^2$. Les cristaux sont des prismes quadratiques avec sommet octaédrique. La couleur est parfois rouge, parfois d'un jaune grisâtre et jointe à un aspect pierreux.

## ANALYSE DES SILICATES.

L'analyse des silicates, surtout celle des silicates naturels, est souvent longue et pénible ; nous avons mentionné plus haut le nombre considérable de corps différents qu'un silicate naturel renferme parfois ; la séparation exacte et le dosage de tous ces corps deviennent par cela même difficultueux ; et, de plus, l'opération se complique de ce que beaucoup de ces composés résistent à l'action destructive des acides ordinaires et nécessitent pour leur désagrégation l'emploi de moyens violents tels que la fusion ignée avec des alcalis, ou la macération à chaud avec de l'acide fluorhydrique fumant. Les principaux agents usités pour effectuer cette désagrégation sont :

1° Les acides chlorhydrique ou azotique ;
2° Les acides chlorhydrique ou sulfurique en tubes scellés ;
3° L'acide fluorhydrique ;
4° Le fluorhydrate d'ammoniaque ;
5° Le fluorhydrate de fluorure de potassium ;
6° Le bisulfate de potasse ;
7° Les carbonates alcalins en fusion ignée ;
8° La potasse en fusion ignée ;
9° Le carbonate de chaux ;
10° Le carbonate de baryte ;
11° L'hydrate de baryte.

Quelle que soit la méthode employée, on doit commencer par réduire le silicate en une poudre impalpable qu'on tamise à travers un linge ou à travers un tamis de soie très fin. Il faut se mettre en garde, lorsqu'on opère sur des silicates durs contre l'introduction de silice provenant du mortier d'agate si l'on se sert de cet instrument, ou contre l'introduction de fer si l'on emploie les mortiers en acier ; ces derniers sont toutefois préférables pour les corps durs, car la présence du fer métallique étranger à la matière est plus aisément reconnaissable dans la poudre que la présence de la silice.

1° *Attaque par les acides chlorhydrique ou azotique.* — Lorsque le silicate qu'on veut analyser est attaqué par les acides chlorhydrique ou azotique, on le traite par l'un d'eux, employé généralement à l'état concentré, et en quantité suffisante pour faire une bouillie demi-claire. On effectue cette opération soit dans une capsule de platine ; soit dans une capsule de porcelaine, lorsque le silicate contient des corps tels que le fer ou le manganèse dont les chlorures pourraient altérer le platine ; on fait macérer le tout à une douce chaleur pendant un temps suffisant pour que l'attaque soit complète. On évapore à siccité au bain-marie et on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs acides. Cette opération a pour but de rendre insoluble la silice qui s'était dissoute, lors de l'attaque, dans la

liqueur chlorhydrique. Il faut, si l'on n'emploie pas le bain-marie pour la dessiccation, se garder de chauffer trop fort, car la silice se recombinerait aux bases pour donner des composés difficilement attaquables. On reprend par une petite quantité d'acide chlorhydrique et par l'eau chaude ; on filtre, on lave ; finalement, on chauffe au rouge la silice et on la pèse.

Il faut, dans les pesées de silice, se mettre en garde contre la propriété hygroscopique de la silice amorphe, qui peut lui permettre d'absorber suffisamment de l'eau contenue dans l'air pour modifier légèrement les résultats.

Il faut aussi toujours s'assurer que la silice obtenue est pure. Le meilleur procédé consiste à la traiter par l'acide fluorhydrique, qui la transforme en acide fluosilicique ; par évaporation tout doit donc se volatiliser.

Les bases se trouvent à l'état de chlorures ou d'azotates dans le liquide filtré et y sont dosées par les procédés ordinaires.

Un certain nombre de silicates qui ne sont pas attaquables directement par les acides le deviennent après avoir été chauffés au rouge. On commence donc, pour ces corps, par leur faire subir une calcination pendant un temps suffisant, puis on les soumet aux traitements qui viennent d'être décrits.

2° *Attaque par les acides en tubes scellés.* — Lorsque le silicate n'est pas décomposé par les acides employés à l'air libre, ce qui limite la température possible à atteindre, on peut suivre une méthode qui consiste à chauffer la matière au-dessus de 200°, en tubes scellés, avec de l'acide chlorhydrique moyennement concentré ou de l'acide sulfurique étendu d'une petite quantité d'eau. Un grand nombre de silicates sont complètement décomposés dans ces conditions. On termine la séparation de la silice comme ci-dessus.

3° *Attaque par l'acide fluorhydrique.* — Ce procédé d'attaque est l'un des plus commodes et des plus efficaces, mais il ne permet pas de doser la silice directement, celle-ci se volatilisant à l'état de fluorure de silicium. On a bien proposé de diriger celui-ci dans de l'eau de manière à le fixer, mais ce processus n'est pas employé à cause des complications d'appareil qu'il nécessite.

Il faut avoir soin de toujours contrôler la pureté de l'acide fluorhydrique qu'on emploie ; il ne doit laisser aucun résidu par évaporation. Il est souvent nécessaire de redistiller avec soin l'acide du commerce en employant soit un alambic en plomb, soit plutôt un alambic en platine. On traite la matière par l'acide fluorhydrique liquide et concentré dans une capsule de platine, de manière à obtenir une bouillie. On laisse macérer le tout à une douce chaleur pendant un certain temps, jusqu'à ce que toute la matière soit bien attaquée. On ajoute ensuite une certaine quantité d'acide sulfurique pour ramener les bases à l'état de sulfates, et l'on évapore au bain-marie jusqu'à ce que tout l'acide fluorhydrique et le fluorure de silicium soient volatilisés. On chauffe alors plus fortement, de manière à chasser l'excès d'acide sulfurique ; finalement on termine comme au 1°.

4° *Attaque par le fluorhydrate d'ammoniaque.* — On peut remplacer l'acide fluorhydrique par le fluorhydrate d'ammoniaque, dont l'action est tout aussi énergique. Il faut encore avoir soin de s'assurer préalablement de la pureté de son

réactif. On peut suivre pour l'attaque deux marches différentes : dans l'une, on fait macérer simplement le silicate avec du fluorhydrate d'ammoniaque et un peu d'eau, en aidant la réaction par une douce chaleur. On chauffe ensuite assez fortement, de manière à volatiliser le fluorure de silicium et le fluorhydrate d'ammoniaque; on traite par l'acide sulfurique pour transformer les bases en sulfates; on chasse l'excès d'acide par la chaleur, et finalement on termine comme au 1°. On peut aussi ajouter l'acide sulfurique dès le commencement de l'attaque au silicate mêlé au fluorhydrate. On chauffe alors au bain-marie jusqu'au dégagement complet du fluorure de silicium; on chasse l'excès d'acide; on termine comme dans les autres cas.

Il faut employer dans les deux cas, comme fluorhydrate, plusieurs fois le poids de la matière.

5° *Attaque par le fluorhydrate de fluorure de potassium.* — Ce procédé possède l'inconvénient des précédents, c'est-à-dire de volatiliser la silice et par conséquent de ne pas se prêter à son dosage direct. Il n'en présente pas les avantages puisqu'on introduit une base, la potasse, et ne peut par conséquent, pas servir au dosage des alcalis.

6° *Attaque par le bisulfate de potasse.* — On opère en fondant la matière dans un creuset avec du bisulfate de potasse. Ce procédé est peu employé à cause des lavages longs et pénibles que nécessite la présence du sulfate de potasse.

7° *Attaque par les carbonates alcalins.* — Ce procédé, qui est l'un des meilleurs, est très usité, mais il ne permet naturellement pas de doser les alcalis. On emploie soit le carbonate de soude seul, soit mieux un mélange de carbonate de soude et de carbonate de potasse; ce mélange a l'avantage d'être plus facilement fusible que le carbonate de soude seul. On place la matière mélangée avec quatre ou cinq fois son poids de carbonate dans un creuset de platine assez vaste pour n'être rempli que jusqu'au tiers environ. On chauffe au chalumeau à gaz, doucement d'abord pour éviter les projections, puis progressivement jusqu'à la plus haute température possible et jusqu'à ce que la masse soit en fusion tranquille.

On traite le creuset et la matière par une certaine quantité d'eau, puis par l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique, jusqu'à ce que la dissolution, qu'on aide à l'aide d'une douce chaleur, soit complète sauf le précipité de silice. On évapore à siccité au bain-marie et l'on termine comme au 1°.

8° *Attaque par la potasse.* — On fait usage quelquefois de la potasse caustique en fusion ignée, mais la température qu'on peut atteindre est alors forcément restreinte par l'emploi nécessaire d'un creuset d'argent. Il faut de plus se mettre en garde contre la dissolution fréquente d'une petite quantité d'argent qui dans le cours des opérations se transforme en chlorure d'argent et peut être pesé avec la silice.

9° *Attaque par le carbonate de chaux.* — Cette méthode, préconisée par H. Deville, est plus difficile à bien conduire que les précédentes, parce qu'il est nécessaire d'atteindre une température très haute et que, ou l'on force la dose du car-

bonate de chaux, auquel cas on risque des volatilisations d'alcali ; ou l'on n'emploie, comme le conseille Deville, qu'une faible proportion de carbonate de chaux, et l'on risque de n'obtenir qu'une attaque incomplète. D'après Deville, il faut employer moins de 1 partie de carbonate de chaux pour 1 partie de matière ; on fond le mélange au creuset de platine sur la lampe d'émailleur. On reprend ensuite par l'eau et l'acide chlorhydrique, et l'on termine comme dans les autres cas.

Lawrence Smith a modifié ce procédé. Il opère avec beaucoup plus de carbonate de chaux, 8 parties au moins pour 1 de silicate ; il ajoute en plus 1 à 2 parties de chlorhydrate d'ammoniaque pulvérisé. Pour éviter les pertes d'alcalis par volatilisation, il fait usage d'un long creuset étroit, ayant environ 10 centimètres de long pour 2 de large, et placé dans une position très inclinée ; en menant d'abord doucement le feu, puis en chauffant au rouge vif, surtout la partie inférieure, on n'a pas de pertes à craindre. On traite par l'eau et l'acide chlorhydrique et l'on termine comme dans les autres cas.

10° *Attaque par le carbonate de baryte.* — Ce procédé nécessite une température plus élevée même que dans le cas du carbonate de chaux ; il est sujet aux mêmes craintes de volatilisation d'alcalis. Il a l'avantage d'être très énergique et de détruire les silicates les plus réfractaires. On opère du reste d'une manière identique à la précédente.

11° *Attaque par la baryte.* — On effectue cette attaque en mêlant 1 partie de silicate avec 5 parties environ d'hydrate de baryte desséché, et chauffant le tout au creuset d'argent. Il faut s'assurer de la pureté de la baryte employée.

*Séparations et dosages spéciaux.* — Indépendamment de la séparation générale des bases et de la silice, il faut doser par des opérations spéciales les substances telles que l'eau, le fluor, le chlore, l'acide sulfurique, le soufre, les matières organiques, etc.

*Dosage de l'eau.* — Indépendamment de l'eau, éliminable à 100° ou 120° et qu'on dose par simple dessiccation à l'étuve, certains silicates retiennent une petite quantité d'eau qui ne s'élimine qu'avec difficulté et parfois seulement au rouge. Il faut se mettre en garde, en ce cas, contre la décomposition possible de la substance ; ainsi, si le silicate est fluorifère, le fluor se dégage pendant la calcination sous forme de fluorure de silicium ; il est donc bon de s'assurer si l'eau dégagée n'est pas acide. Si l'on a des complications semblables à craindre, il faut avoir soin de mélanger la matière avec plusieurs fois son poids de litharge pulvérisée, de peser le tout et d'effectuer la calcination sur le mélange. Les vapeurs acides sont alors retenues par l'oxyde de plomb.

*Dosage du fluor.* — Le fluor des silicates fluorifères se dégage toujours à l'état de fluorure de silicium, entraînant ainsi une partie de la silice. On le dose généralement en évaluant en fluorure de silicium la perte de poids que le minéral subit à la calcination. Si l'on craint que celui-ci ne soit trop pauvre en silice, on a soin de lui en mélanger une certaine proportion.

Lorsque la matière contient à la fois de l'eau et du fluor, on dose l'eau en présence d'oxyde de plomb comme il a été indiqué; puis on calcine seule ou mieux avec de la silice une autre portion du minéral, la perte représente le fluorure de silicium.

Si l'on se trouve en présence de cas complexes ou douteux, on peut recueillir dans de l'eau les vapeurs dégagées, doser la silice déposée dans l'eau, puis celle à l'état d'acide fluosilicique, qui doit être exactement double. Cette opération est peu usitée, à cause de la complication expérimentale qu'elle nécessite.

*Dosage du chlore.* — On attaque la matière par l'acide azotique; ou bien en tubes scellés par un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique; ou bien par fusion avec du carbonate de soude. On a naturellement soin d'effectuer les traitements de séparation avec l'acide azotique. Le chlore se trouve finalement dans la liqueur avec les bases et peut être dosé par l'azotate d'argent.

*Dosage du soufre et de l'acide sulfurique.* — On dose l'acide sulfurique en attaquant la matière par le carbonate de soude à l'ébullition, ce qui suffit pour solubiliser l'acide sulfurique, qu'on précipite ensuite par le chlorure de baryum.

Pour doser le soufre, on chauffe la matière en tubes scellés avec de l'acide azotique, ou bien on la fond avec un mélange de carbonate et d'azotate de soude. On dose ensuite l'acide sulfurique formé par le chlorure de baryum.

Si la matière renferme à la fois de l'acide sulfurique et du soufre, on effectue successivement ces deux opérations; dosant d'une part l'acide sulfurique seul; oxydant; puis dosant l'acide sulfurique total, d'où l'on déduit la proportion qui existait à l'état de sulfure.

*Dosage de l'acide borique.* — Lorsque l'on n'opère pas avec des liqueurs trop concentrées, l'acide borique se trouve après l'attaque dans la liqueur qui renferme les bases. Le point délicat du dosage est d'éviter les pertes par volatilisation, soit pendant l'attaque par les acides, si c'est ce moyen qu'on emploie, soit pendant l'évaporation et la dessiccation de la liqueur. Les résultats expérimentaux sont généralement un peu faibles.

*Dosage de l'acide titanique.* — L'acide titanique se trouve surtout, après l'attaque du minéral, dans la liqueur chlorhydrique qui contient les bases; cependant une petite quantité reste souvent mélangée à la silice précipitée. On l'obtient comme résidu lorsque l'on reprend celle-ci par l'acide fluorhydrique et qu'on la volatilise.

*Dosage des matières organiques.* — On soumet la substance chauffée au rouge dans un tube de verre à l'action d'un courant d'oxygène, et on recueille l'acide carbonique et l'eau formée. Il faut souvent se mettre en garde contre la volatilisation de substances nuisibles, fluorure de silicium ou autres, et tenir compte naturellement de l'eau contenue dans le minéral.

# SULFURE DE SILICIUM

$SiS^2$

Berzélius avait entrevu le sulfure de silicium et l'avait obtenu par l'action du soufre en vapeurs agissant à la température blanche sur le silicium libre. Mais c'est M. Fremy qui en a fait l'histoire, l'a étudié et analysé.

M. Fremy emploie comme moyen de préparation la réaction du sulfure de carbone sur la silice; cette action est facilitée par la présence du charbon, qui cependant n'est pas indispensable. On façonne des boulettes avec du noir de fumée, de la silice précipitée chimiquement et une petite quantité d'huile; ces boulettes sont préalablement calcinées au rouge, puis placées dans un tube de porcelaine. On chauffe ce tube à la plus haute température possible, et l'on fait lentement arriver des vapeurs de sulfure de carbone. Il se produit du sulfure de silicium cristallisé en longues aiguilles soyeuses blanches qui se condensent dans les régions froides du tube de porcelaine. Ce procédé donne un produit très pur lorsque le sulfure de carbone est bien sec, mais ne fournit que des rendements très faibles. Il faut remarquer du reste que, de même que pour les préparations du bromure et du chlorure par réduction de la silice, la réaction qui donne naissance à ce sulfure doit être endothermique; elle correspond à une absorption de chaleur qu'il est difficile de préciser, car on ne sait ni dans quel état de dissociation se trouve le sulfure de carbone, ni ce que deviennent les chaleurs de formation à ces hautes températures, mais qui est certainement très forte. Ainsi la réaction

$$CS^2 + SiO^2 = CO^2 + SiS^2$$

correspond, d'après les données connues, à une absorption de chaleur de 72 grandes calories environ. Le processus grâce auquel cette réaction peut s'accomplir est encore inconnu.

Il faut noter que la réaction du soufre lui-même sur la silice en présence du charbon ne s'effectue pas. La présence du charbon gazeux du sulfure de carbone paraît donc jouer un rôle prépondérant et indispensable.

M. P. Sabatier a préparé le sulfure de silicium par l'action du soufre en vapeurs sur le silicium métallique chauffé au rouge; la réaction s'effectue avec incandescence, mais les sulfures produits sont d'aspects pulvérulents et bruns; ils sont

mélangés soit de silicium réduit, soit de sous-sulfures. On obtient de meilleurs résultats, d'après M. Sabatier, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré sur du silicium chauffé au rouge vif. Dans les parties froides de l'appareil on obtient une grande quantité de sulfures pulvérulents et brunâtres, au centre desquels se trouvent des aiguilles blanches très belles, semblables à celles que l'on obtient par le procédé de M. Fremy. En avant de ces sulfures se trouve souvent un dépôt de silicium cristallisé qui tend à prouver qu'il se forme pendant la réaction un sous-sulfure stable à très haute température, dissociable au rouge moins vif, jouissant enfin de propriétés analogues à celles du sesquichlorure.

Le *sulfure de silicium* est un corps solide, se présentant lorsqu'il est pur en aiguilles blanches, soyeuses, ressemblant à l'amianthe. Sa composition répond à la formule $SiS^2$ ; c'est par conséquent le terme correspondant à la silice $SiO^2$. Il paraît être volatil à une température très élevée ; peut-être est-il surtout entraîné par les vapeurs. Il n'est pas réduit par l'hydrogène. Il est décomposé par l'air humide qui, dès la température ordinaire, le transforme en hydrogène sulfuré et silice anhydre.

Quoiqu'on traite le sulfure de silicium par l'eau, l'attaque est très vive et se produit avec bruissement. Si l'on opère avec précaution en laissant tomber petit à petit le sulfure de silicium dans l'eau, toute la silice produite reste dissoute.

*Propriétés thermochimiques.* — M. Sabatier a mesuré la chaleur d'attaque du sulfure de silicium par l'eau et en a déduit sa chaleur de formation. Il a traité le sulfure par une petite quantité d'eau, l'hydrogène sulfuré restait à peu près complètement gazeux. M. P. Sabatier a trouvé ainsi que

$$\underset{\text{sol.}}{SiS^2(92^{gr})} + \underset{\text{liq.}}{2H^2O} = SiO^2 + \underset{\text{gaz}}{2H^2S} \text{ dégage } 38^{Cal},8,$$

la silice restait en partie dissoute, en partie se déposait à l'état gélatineux. On en tire pour la chaleur de formation

$$Si\ (\text{am.} = 28\ \text{gr.}) + S^2\ \text{sol.} = Si\,S^2\ \text{sol. dégage} + 39^{Cal},8$$

à partir du silicium cristallisé, on aurait $8,1^{Cal}$ en moins, soit 31,7.

Les chaleurs spécifique et de volatilisation sont inconnues.

*Sous-sulfure* (?). — M. Colson, en faisant agir au rouge vif le sulfure de carbone sur le silicium libre, a obtenu entre autres produits une matière pulvérulente jaune qu'il considère comme constituant un sous-sulfure SiS.

D'après M. Sabatier, qui a aussi obtenu des produits analogues, cette matière est constituée par du sulfure blanc $SiS^2$ mélangé surtout de silicium. Cependant ce chimiste admet aussi, dans certains cas, en se basant sur l'étude thermique, le mélange du sulfure $SiS^2$ et d'un sous-sulfure inconnu.

# FLUORURE DE SILICIUM

$SiF^4$.

---

On connaît actuellement deux fluorures de silicium ; le plus important des deux, le tétrafluorure $SiF^4$, est connu depuis le commencement du siècle. Il a été étudié en détail dès cette époque par MM. Gay-Lussac, Thenard et Davy.

On le prépare en mêlant intimement du fluorure de calcium pulvérisé avec du sable fin, ajoutant de l'acide sulfurique, délayant le tout dans un ballon et chauffant doucement. On recueille le gaz sur du mercure. Il faut avoir soin que tous les appareils, tubes abducteurs, éprouvettes, soient rigoureusement secs, car ce corps est excessivement altérable par l'eau. Il est facile de se représenter la réaction qui s'accomplit dans cette préparation. L'acide sulfurique décomposant le fluorure de calcium, dégage de l'acide fluorhydrique qui attaque la silice présente en formant du fluorure de silicium et de l'eau ; celle-ci est retenue par l'excès d'acide sulfurique.

Il faudrait théoriquement faire réagir 2 molécules de fluorure de calcium sur 1 molécule de silice, mais il est bon d'employer un excès de silice pour empêcher la mise en liberté d'une certaine quantité d'acide fluorhydrique qui corroderait les appareils en verre qui servent à la préparation.

## PROPRIÉTÉS.

Le fluorure de silicium $SiF^4$ est un gaz incolore. D'après Davy, il est acide au tournesol même lorsqu'il est sec. Il répand à l'air d'épaisses fumées dues à la transformation que l'humidité lui fait subir.

Densité de vapeurs expérimentale, 52 ; théorie, 52.

Ce gaz est liquéfiable sous une forte pression et même solidifiable à très basse température (à — 140 (?) d'après Natterer).

L'effluve électrique passant au travers du fluorure de silicium, à la pression ordinaire, n'a pas l'apparence d'une nappe lumineuse homogène. L'espace annulaire est rempli de petits globules lumineux qui ont fait donner au phénomène le nom

de pluie de feu. Ces globules lumineux sont d'un jaune vert dans l'obscurité complète; d'un rose tendre à la lumière diffuse ou à la flamme d'une bougie.

La transformation à la fois la plus importante et la plus remarquable que peut subir le fluorure de silicium est celle que détermine l'action de l'eau. Ces deux corps réagissent instantanément l'un sur l'autre, mais un tiers seulement du silicium est précipité à l'état de silice; il se forme le composé connu sous le nom d'acide fluosilicique, qui reste en dissolution dans l'eau excédante. On peut représenter cette réaction par l'équation suivante :

$$3(SiF^4) + 2H^2O = 2(SiF^4,2HF) + SiO^2.$$

On voit que ce mode de décomposition est absolument différent de celui que subit le chlorure de silicium qui, dans des conditions analogues, est totalement scindé en silice et acide chlorhydrique. Voir pour l'explication de cette réaction les considérations développées à la description de l'acide fluosilicique.

L'eau peut décomposer environ 268 volumes de fluorure de silicium; ce nombre, donné par Davy il y a très longtemps, ne paraît pas certain; il demanderait à être déterminé de nouveau.

Les bases hydratées exercent naturellement une action décomposante sur le fluorure de silicium; mais chose étrange, que rien ne pouvait faire prévoir, cette action diffère suivant la nature des bases, celles-ci fussent-elles même très voisines : ainsi la potasse réagit d'après un processus analogue à celui de l'eau, forme de la silice et du fluosilicate de potasse conformément à l'équation :

$$3SiF^4 + 4(KHO) = SiO^2 + 2(SiF^4,2KF) + 2H^2O.$$

Au contraire la soude ne forme que du fluorure de sodium et de la silice :

$$SiF^4 + 4(NaHO) = SiO^2 + 4NaF + 2H^2O.$$

Cette différence d'action reste actuellement encore sans explication. Les considérations thermiques ne suffisent pas et voudraient que les deux réactions aient lieu presque identiquement, au moins d'après les données que l'on possède actuellement. Peut-être est-ce une différence d'état physique qui joue le rôle nécessaire; le fluosilicate de potasse, étant presque insoluble, échappe peut-être à une destruction que peut subir le fluosilicate de soude, lequel est plus soluble. On sait en effet qu'à chaud les fluosilicates sont détruits en liqueurs alcalines. Peut-être la non-formation de fluosilicate de soude admise comme vraie ne l'est-elle pas. On voit que cette intéressante action a besoin d'être éclaircie par de nouveaux travaux.

Les oxydes anhydres attaquent le fluorure de silicium avec plus ou moins de facilité. La chaux vive l'absorbe avec une élévation de température qui peut aller jusqu'à l'incandescence de la masse; il se forme du fluorure de calcium et de la silice.

L'alumine et la zircone forment du fluorure d'aluminium ou de zircone et les silicates d'alumine ou de zircone. C'est cette action, très importante au point de vue de la genèse des minéraux filonieux, que H. Deville a nommée action minéralisatrice; en effet, d'une part les silicates produits sont cristallisés, d'autre part la réaction corrélative des fluorures d'aluminium ou de zircone sur la silice, avec régénération du fluorure de silicium, est également possible. Une quantité finie de

fluorure de silicium peut ainsi transformer théoriquement une quantité infinie de silice et d'alumine ou de zircone en silicates cristallisés.

Un certain nombre de métaux décomposent le fluorure de silicium ; la facilité de cette action varie naturellement beaucoup avec le métal employé. Les métaux alcalins sont les plus actifs ; cependant le potassium même ne réagit pas à froid, il est nécessaire de chauffer un peu jusqu'à la fusion du métal. La réaction s'établit alors brusquement et peut devenir dangereuse. Il se produit du silicium brun, amorphe et très altérable ; peut-être retient-il une certaine quantité de métal alcalin.

Le gaz ammoniac sec s'unit directement au fluorure de silicium dans le rapport d'un volume de fluorure pour deux volumes d'ammoniaque. Le composé formé est blanc, solide, volatil sans décomposition ; il répond à la formule $SiF^4(AzH^3)^2$. Il est détruit par l'eau avec formation de silice, de fluosilicate d'ammoniaque et de fluorhydrate d'ammoniaque.

Les divers auteurs qui ont étudié l'action de l'alcool ne sont pas tout à fait d'accord ; d'après les uns, il y aurait attaque, production de silicate d'éthyle ; d'après les autres, on pourrait faire absorber du fluorure de silicium par de l'alcool absolu sans qu'il y ait de réaction manifeste.

Si l'on fait tomber goutte à goutte cette solution sur de l'éthylate de sodium, il se forme du fluosilicate de sodium et du silicate d'éthyle, suivant l'équation :

$$3(SiF^4) + 4(C^2H^5ONa) = 2(SiF^4,2NaF) + Si(OC^2H^5)^4.$$

Le fluorure de silicium n'est pas absorbé, à froid, par l'essence de térébenthine.

*Propriétés thermochimiques.* — La chaleur dégagée par la réaction de l'eau sur le fluorure de silicium a été mesurée par M. Hammerl. Dans l'expérience effectuée, l'eau a absorbé environ 11 ou 12 fois son volume de fluorure de silicium. On trouve dans ces conditions que 1 molécule de $SiF^4$ (104 grammes) dégage 22,34 calories. C'est la seule donnée calorimétrique directe que l'on possède sur ce composé.

M. Guntz a pu calculer sa chaleur de formation à l'aide de données corrélatives, chaleur de formation de la silice, chaleur de dissolution de la silice dans l'acide fluorhydrique. On trouve que l'équation

$$Si(28^{gr}) + F^4 = SiF^4 \text{ dégagerait } 119{,}4^{Cal} + 4x ;$$

$x$ étant la chaleur de formation inconnue de l'acide fluorhydrique. Si l'on admet pour $x$ le nombre 37,5 ; on obtient pour la chaleur de formation la valeur 269,4. A partir du silicium amorphe on aurait 8,1 calories en plus, soit 277,5.

*Comparaisons.* — Le fluorure de silicium et le fluorure de bore $BoF^3$ montrent l'un des plus frappants exemples de l'étroite analogie qui peut lier deux corps malgré leur constitution différente ; leurs propriétés semblent être calquées l'une sur l'autre. Leurs réactions sur l'eau, avec formations de composés spéciaux, sont particulièrement remarquables à cet égard.

# SOUS-FLUORURE DE SILICIUM

$Si^2F^6$ (?).

Ce composé a été obtenu par MM. Troost et Hautefeuille, mais les difficultés de sa préparation et son altérabilité rendent son étude difficile.

Il prend naissance lorsqu'on fait passer un courant rapide de fluorure de silicium sur du silicium chauffé à une température voisine de celle du ramollissement de la porcelaine. Il faut pour l'isoler le refroidir brusquement par l'emploi du tube chaud-froid. Il possède en effet, d'après MM. Troost et Hautefeuille, la même propriété que le sesquichlorure de silicium, c'est-à-dire la propriété d'être stable à la température ordinaire, stable à la température blanche, mais dissociable pour des températures comprises entre le rouge sombre et le rouge vif, en silicium et tétrafluorure.

Ce corps se présente sous l'aspect d'une poussière blanche, très ténue, décomposant l'eau en présence de l'ammoniaque avec dégagement d'hydrogène. Il donne au contact de l'eau à zéro degré un oxyde hydraté qui réduit le permanganate de potasse et l'acide chromique, mais n'a pas d'action sur le chlorure d'or ni sur l'acide sélénieux.

Son analyse n'a pas été faite, mais la réaction qui vient d'être citée prouve que ce doit être un sesquifluorure $Si^2F^6$.

---

# ACIDE FLUOSILICIQUE

$SiF^6H^2 = SiF^4,2HF$.

Ce corps est également appelé acide *hydrofluosilicique*. On voit par la formule qui représente sa composition que c'est en somme un fluorhydrate de fluorure de silicium. Il possède la propriété de saturer les bases pour donner des sels bien définis, stables, capables de faire la double décomposition, et dans lesquels on retrouve le groupement $SiF^4,2MF$. Ce sont ces sels stables qui donnent une grande importance à l'acide; lui-même n'est pas connu dans un état correspondant à la composition ci-dessus ; il n'existe qu'en solutions aqueuses ou solide à l'état d'hydrate.

Il se forme dans l'action de l'eau sur le fluorure de silicium, et pour le préparer

on peut utiliser cette réaction. On soude à l'extrémité du tube par lequel se dégage le fluorure de silicium un tube de large diamètre; on fait déboucher ce tube dans une couche de mercure recouvert par de l'eau de manière à ce que son extrémité s'enfonce dans le mercure de 2 à 3 centimètres. Les bulles de gaz, après avoir traversé le mercure, arrivent au contact de l'eau et se détruisent avec dépôt de silice gélatineuse et formation d'acide fluosilicique.

Cette disposition expérimentale a uniquement pour but d'empêcher l'intérieur du tube abducteur de se boucher par suite de la formation de la silice solide, ce qui aurait infailliblement lieu si l'eau se trouvait en contact avec son extrémité.

On peut encore faire déboucher le tube abducteur au-dessus d'une nappe d'eau placée dans un flacon sans la mettre en contact avec celle-ci, mais il faut secouer le flacon assez fréquemment pour briser la pellicule de silice qui se forme à la surface de l'eau et qui entraverait la suite de la décomposition.

Quel que soit le dispositif que l'on emploie pour empêcher l'obstruction des tubes, on obtient finalement une bouillie plus ou moins épaisse de silice gélatineuse; on l'exprime en recueillant le liquide fort acide qui s'écoule : c'est la solution d'acide fluosilicique.

On peut encore préparer cet acide, et c'est le procédé le plus commode, en utilisant une réaction contraire de la précédente. L'acide fluorhydrique possède en effet la propriété de dissoudre la silice en formant de l'acide fluosilicique ; il suffit donc de faire réagir une certaine quantité d'acide fluorhydrique sur un excès de silice précipitée bien pure pour obtenir une solution renfermant l'acide cherché.

On peut concentrer les solutions jusqu'à consistance légèrement sirupeuse ; mais si l'on veut continuer l'évaporation, il y a dissociation du composé en fluorure de silicium qui se dégage et acide fluorhydrique qui reste dissous dans l'eau non chassée ; si l'on opère dans un vase de platine, cette dernière solution se volatilise à son tour, et finalement toute la matière est partie sans laisser de résidu. Il faut souvent en analyse se mettre en garde contre cette volatilisation de la silice.

Les solutions concentrées de l'acide fluosilicique sont légèrement fumantes et très acides. Elles contiennent environ 34 pour 100 d'acide. La table suivante, due à Stolba, fait connaître les densités des solutions correspondantes aux diverses concentrations. Ces nombres se rapportent à la température de 17°,5.

| RICHESSE % en $SiF^4,2HF$ | DENSITÉ | RICHESSE % en $SiF^4,2HF$ | DENSITÉ |
|---|---|---|---|
| 0,5 | 1,0040 | 16 | 1,1373 |
| 1,0 | 1,0080 | 17 | 1,1466 |
| 1,5 | 1,0120 | 18 | 1,1559 |
| 2,0 | 1,0161 | 19 | 1,1653 |
| 2,5 | 1,0201 | 20 | 1,1748 |
| 3,0 | 1,0242 | 21 | 1,1844 |
| 3,5 | 1,0283 | 22 | 1,1941 |
| 4,0 | 1,0324 | 23 | 1,2038 |
| 5 | 1,0407 | 24 | 1,2136 |
| 6 | 1,0491 | 25 | 1,2235 |
| 7 | 1,0576 | 26 | 1,2335 |
| 8 | 1,0661 | 27 | 1,2436 |
| 9 | 1,0747 | 28 | 1,2536 |
| 10 | 1,0834 | 29 | 1,2639 |
| 11 | 1,0922 | 30 | 1,2742 |
| 12 | 1,1011 | 31 | 1,2846 |
| 13 | 1,1100 | 32 | 1,2951 |
| 14 | 1,1190 | 33 | 1,3056 |
| 15 | 1,1281 | 34 | 1,3162 |

On a obtenu un hydrate cristallisé d'acide fluosilicique en faisant passer du fluorure de silicium dans de l'acide fluorhydrique concentré. Dans ces conditions il ne dépose pas de silice, mais on voit se former, à un certain moment, des cristaux qui envahissent toute la masse. Ces cristaux constituent un hydrate qui paraît répondre à la formule $(SiF^4,2HF) + 2H^2O$.

On peut les fondre et les obtenir de nouveau solides par refroidissement.

Ils fondent vers 19°. Chauffés au-dessus de ce point, ils entrent en ébullition en subissant une dissociation graduelle.

Ils sont extrêmement déliquescents et répandent à l'air d'épaisses fumées.

L'acide borique réagit sur l'acide fluosilicique en se substituant au silicium pour former de l'acide fluoborique.

L'acide fluosilicique forme avec les bases des sels bien définis et souvent même bien cristallisés. Les principaux d'entre eux sont réunis et mentionnés plus bas.

Il est fréquemment employé en analyse minérale pour séparer diverses bases les unes des autres. Notamment pour séparer la potasse, avec laquelle il forme un sel très peu soluble de la soude dont le sel l'est beaucoup plus. Il sert également à séparer la baryte, dont le fluosilicate se dissout très peu, de la strontiane et de la chaux qui forment des sels assez solubles.

Pour doser l'acide fluosilicique ou un fluosilicate alcalin, Stolba opère comme pour un titrage acidimétrique. En effet, 1° les fluosilicates alcalins possèdent une réaction acide; 2° ils sont décomposés surtout à chaud par un alcali, conformément à l'équation :

$$SiF^4,2KF + 4KOH = 6KF + SiO^2 + 2H^2O.$$

On effectue le titrage dans une capsule de platine à chaud en employant 500 centimètres cubes d'eau pour 1 gramme de fluosilicate. On ajoute une solution

titrée de potasse jusqu'à ce que la liqueur, colorée par le tournesol, devienne bleue. Il faut alors porter à l'ébullition pour être sûr que la décomposition soit complète et ajouter de nouvelle potasse si la liqueur a rougi.

## PROPRIÉTÉS THERMOCHIMIQUES.

Les propriétés thermochimiques que l'on possède relativement à l'acide fluosilicique présentent un grand intérêt, car elles donnent l'explication de la formation de ce composé et du fait que la destruction du fluorure de silicium par l'eau, ne s'effectue qu'incomplètement et différemment du mode de décomposition du chlorure de silicium par l'eau.

Nous avons mentionné, lors de la préparation de ce composé, que la silice précipitée était attaquée par l'acide fluorhydrique et dissoute avec formation d'acide fluosilicique.

Ce phénomène, qui peut être identiquement comparé à la dissolution d'une base dans un acide, dégage une quantité de chaleur considérable. Ce phénomène thermique a été mesuré par Thomsen, qui a indiqué les nombres ci-dessous, qui se rapportent à des conditions expérimentales, telles que *n* mol., HF diss., agissent sur 1 mol., $SiO^2$ hyd. ; on a ainsi pour :

| | |
|---|---|
| $n=2$ | $11^{Cal},2$ |
| $n=2,5$ | 13 ,8 |
| $n=5$ | 28 ,1 |
| $n=6$ | 32 ,7 |
| $n=7,5$ | 42 ,9 |
| $n=8$ | 44 ,9 |
| $n=10$ | 49 ,3 |
| $n=12$ | 49 ,2 |

La chaleur dégagée est proportionnelle jusqu'à 8 molécules d'acide et égale à 5,6 calories par molécule d'acide.

En rapprochant ces nombres de celui trouvé par M. Hammerl pour la réaction du fluorure de silicium sur l'eau, soit 22,34 calories par molécules de fluorure de silicium. M. Guntz a pu calculer la chaleur de formation de l'acide fluosilicique. Il a trouvé que :

$$\underbrace{SiF^4}_{gaz.} + \underbrace{2HF}_{gaz.} = SiF^4,2HF \text{ dégage } 57^{Cal},1.$$

L'équation qui représente la formation d'acide fluosilicique par redissolution de la silice dans l'acide fluorhydrique est la suivante :

$$SiO^2 + 6HF = SiF^4,2HF + 2H^2O.$$

Elle dégage 32,7 calories.

Quant à la raison qui différencie la destruction du fluorure de silicium par l'eau de celle du chlorure, elle est simple. D'après Thomsen, en effet, l'acide chlorhydrique

agissant sur la silice ne dégage pas de chaleur. La décomposition du chlorure par l'eau n'étant point contre-balancée par une action inverse, pourra donc être complète.

Thomsen envisage comme il suit la formation de l'acide fluosilicique. On sait que lorsqu'un acide monobasique agit sur une base, la quantité de chaleur dégagée est proportionnelle à la dose d'acide ajouté jusqu'à une ou deux molécules, suivant que la base est mono ou bi-valente. Si l'on applique cette règle à la dissolution de l'hydrate de silice théorique $Si(OH)^4$ dans l'acide fluorhydrique, en écrivant ce dernier $(F^2H^2)$ et en le considérant comme un acide dont les deux hydrogènes basiques soient différents, on voit qu'on peut supposer que la réaction s'effectue suivant l'équation :

$$Si(OH)^4 + 4(F^2H^2) = Si(F^2H)^4 + 4(H^2O).$$

Les quantités de chaleurs dégagées sont en effet proportionnelles jusqu'à 8 molécules de HF, ce qui ferait rentrer la réaction dans le mode ordinaire de saturation des bases par les acides.

Le composé hypothétique $Si(F^2H)^4$, peu stable, se dissocierait ensuite en $SiF^6H^2$ et 2HF.

Il est probable en tous cas que le dégagement de chaleur qui croît jusqu'à ce qu'on ait ajouté 10 molécules d'acide, est corrélatif de la formation de fluorhydrates dissociables, plus riches en acide fluorhydrique que l'acide fluosilicique.

---

# FLUOSILICATES

$$SiF^6M^2 = SiF^4,2MF.$$

Nous ne ferons pas ici l'histoire des divers fluosilicates ; chacun d'eux sera décrit avec le détail convenable à l'article concernant le métal qu'il renferme. Nous énumérerons seulement les principaux d'entre eux, ainsi que leurs propriétés physiques élémentaires, afin qu'on puisse saisir leur particularisation en plusieurs groupes plus ou moins hydratés.

Un certain nombre d'entre eux sont isomorphes avec les fluotitanates, les fluozirconates et les fluostannates correspondants. Il y a néanmoins des exceptions à cette règle générale, surtout pour les fluozirconates ; et, de plus, il faut dire que, dans un grand nombre de cas, on ne connaît pas les composés dans le même état d'hydratation, et que par conséquent on n'a pas pu établir les comparaisons pour ces composés-là. C'est dans la série à 6 molécules d'eau de cristallisation que l'isomorphisme est le mieux défini.

On peut considérer tous ces composés et en particulier les fluosilicates comme

ces sels doubles stables analogues, par exemple, au fluorure double d'aluminium et de sodium.

Les fluosilicates anhydres perdent du fluorure de silicium lorsqu'on les chauffe et laissent un résidu de fluorure métallique. Ils sont détruits par l'acide sulfurique avec mise en liberté de fluorure de silicium.

Ils sont détruits, à chaud, en solution, par les bases alcalines telles que la potasse, avec formation de silice et de fluorure, en général.

*Fluosilicate de sodium* $SiF^4,2NaF$. — Ce sel cristallise dans le système hexagonal. Il est anhydre. Une partie se dissout dans 153 parties d'eau.

*Fluosilicate d'ammoniaque* $SiF^4,2AzH^4F$. — Il cristallise soit dans le système hexagonal, soit dans le système cubique. Il est anhydre et soluble dans l'eau.

*Fluosilicate de potassium* $SiF^4,2KF$. — Il cristallise dans le système cubique. Il est anhydre. Une partie de sel se dissout dans 833 parties d'eau.

*Fluosilicate de rubidium* $SiF^4,2RbF$. — Il cristallise dans le système cubique. Il est anhydre. Il est soluble dans 620 parties d'eau.

*Fluosilicate de césium* $SiF^4,2CsF$. — Il cristallise dans le système cubique. Il est anhydre et soluble dans 166 parties d'eau.

*Fluosilicate de thallium* $SiF^4,2TlF$. — Il cristallise dans le système cubique. Il est anhydre et soluble dans l'eau.

*Fluosilicate de lithium* $SiF^4,2LiF,2H^2O$. — Il cristallise en prismes clinorhombiques tels que mm $= 83°39'$ et pm $= 108° 14'$. Il est hydraté et soluble dans 1,3 parties d'eau.

*Fluosilicate de strontium* $SiF^4,SrF^2,2H^2O$. — Il cristallise en prismes clinorhombiques tels que mm $= 84°16'$ et pm $= 103°30'$; il est soluble dans l'eau.

*Fluosilicate de plomb* $SiF^4,PbF^2,2H^2O$. — Il cristallise en prismes clinorhombiques, tels que mm $= 71° 48'$ et pm $= 98°$. Il est soluble dans l'eau.

*Fluosilicate de plomb* $SiF^4,PbF^2,4H^2O$. — Il cristallise dans le système clinorhombique en prismes tels que mm $= 64°46'$ et pm $= 90°48'$. Il est soluble dans l'eau.

*Fluosilicate de cuivre* $SiF^4,CuF^2,4H^2O$. — Il cristallise en prismes clinorhombiques tels que mm $= 127°6'$.

*Fluosilicate de cuivre* $SiF^4,CuF^2,6H^2O$. — Il cristallise en prismes hexagonaux terminés par un rhomboèdre de $125°30'$. Il est soluble dans l'eau.

*Fluosilicate de magnésium* $SiF^4,MgF^2,6H^2O$. — Il cristallise en prismes hexagonaux terminés par un rhomboèdre de 127°48′. Il est très soluble dans l'eau.

*Fluosilicate de manganèse* $SiF^4,MnF^2,6H^2O$. — Il cristallise en prismes hexagonaux surmontés par un rhomboèdre de 128°20′. Il est très soluble dans l'eau.

*Fluosilicate de nickel* $SiF^4,NiF^2,6H^2O$. — Il cristallise en prismes hexagonaux surmontés d'un rhomboèdre de 127°34′. Il est très soluble dans l'eau.

*Fluosilicate de cobalt* $SiF^4,CoF^2,6H^2O$. — Il cristallise en prismes hexagonaux non étudiés. Il est très soluble dans l'eau.

*Fluosilicate ferreux* $SiF^4,FeF^2,6H^2O$. — Il cristallise en prismes hexagonaux non étudiés. Il est très soluble dans l'eau.

*Fluosilicate de zinc* $SiF^4,ZnF^2,6H^2O$. — Il cristallise en prismes hexagonaux non étudiés. Il est très soluble dans l'eau.

*Fluosilicate de cadmium* $SiF^4,CdF^2,6H^2O$. — Il cristallise en prismes hexagonaux non étudiés. Il est soluble dans l'eau.

*Fluosilicate de calcium* peu et mal étudié, décomposable par l'eau (?)

*Fluosilicate de baryum* $SiF^4,BaF^2$. — Il cristallise en aiguilles non étudiées. Il est anhydre, il est insoluble dans l'eau.

*Fluosilicate d'yttrium*. Il est insoluble dans l'eau et pulvérulent.

*Fluosilicate de glucinium*. Il est très soluble dans l'eau, mais mal défini.

*Fluosilicate d'aluminium*. Il est très soluble dans l'eau, mais mal défini.

*Fluosilicate ferrique*. Il est soluble dans l'eau, mais mal défini.

*Fluosilicate cuivreux*. Il est insoluble dans l'eau et pulvérulent.

*Fluosilicate mercureux* $SiF^4,Hg^2F^2,2H^2O$. — Il cristallise en prismes non déterminés ; il est peu soluble dans l'eau.

*Fluosilicate mercurique*. Il est mal défini.

*Fluosilicate d'argent* $SiF^4,2AgF,4H^2O$. — Il cristallise, mais sa forme cristalline n'a pas été déterminée. Il est très soluble dans l'eau et même déliquescent.

# COMBINAISONS DU SILICIUM AVEC LE CHLORE

On connaît trois composés de chlore et de silicium dont deux, à l'état bien défini, qui sont le tétrachlorure $SiCl^4$ et le sesquichlorure $Si^2Cl^6$. Le troisième terme n'a pas été obtenu à l'état de pureté ; c'est un sous-chlorure dont la formule répond probablement à $SiCl^2$.

A ces composés se rattache un dérivé chlorohydrogéné, le silicichloroforme $SiHCl^3$, deux dérivés bromochlorés $SiCl^3Br$ et $SiCl^2Br^2$, un chlorosulfhydrate $SiCl^3,SH$, et divers oxychlorures.

# TÉTRACHLORURE DE SILICIUM

$SiCl^4$

La découverte du tétrachlorure de silicium est due à Œrstedt, elle remonte au commencement de ce siècle. Elle a précédé celle du silicium.

Le tétrachlorure de silicium se forme dans l'action directe du chlore gazeux sur le silicium chauffé au rouge sombre. C'est le procédé qui permet d'obtenir le plus facilement ce composé et dans le plus grand état de pureté, il est néanmoins peu employé en raison du prix élevé du silicium libre. Il suffit pour effectuer cette préparation de soumettre du silicium bien sec, placé dans un tube de verre peu fusible et chauffé au rouge sombre, à l'action d'un courant de chlore bien sec. La condensation des vapeurs à la sortie de l'appareil se fait avec facilité. Le composé se purifie comme il sera dit plus loin.

Il faut éviter de chauffer à une température trop élevée, car le chlorure de silicium attaquerait le verre avec formation d'oxychlorure ; il faut également pour la même cause éviter la présence de l'air.

Le tétrachlorure de silicium se forme encore dans l'action du chlore sur l'hydro-

gène silicié, sur l'iodure de silicium, etc.; à l'état impur dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le silicium chauffé au rouge.

Enfin il prend aussi naissance lorsque l'on chauffe au rouge vif un mélange de silice et de charbon dans un courant de chlore. C'est le procédé de préparation le plus employé. On façonne des boulettes avec un mélange intime de 2 parties de silice précipitée bien pure, de 1 partie de charbon très divisé, de noir de fumée par exemple, et d'huile; on calcine ces boulettes dans un creuset porté au rouge et on les introduit dans un tube de porcelaine; on chauffe au rouge vif, on fait arriver par une extrémité du chlore bien sec et l'on munit l'autre extrémité d'appareils suffisants pour condenser les vapeurs, de tubes en Y plongés dans des mélanges réfrigérants par exemple.

On a un certain mal à obtenir une bonne condensation, car il y a dans la réaction formation d'un gaz non coercible, l'oxyde de carbone, lequel entraîne avec facilité les vapeurs d'un corps aussi volatil que le chlorure de silicium. La réaction s'opère en effet conformément à l'équation :

$$SiO^2 + 4Cl + 2C = SiCl^4 + 2CO.$$

Le produit brut contient du chlore libre; des oxychlorures de silicium; des chlorures de fer et d'aluminium.

On élimine le chlore par agitation avec du mercure métallique; puis l'on rectifie à point fixe. D'après M. Berthelot, il est difficile d'obtenir un tétrachlorure de silicium absolument exempt d'oxychlorures.

Il est indispensable dans toutes les opérations d'opérer à l'abri de toute trace d'humidité; il faut que le courant de chlore soit parfaitement desséché ainsi que toutes les matières et tous les vases; le produit est en effet éminemment altérable par l'eau.

Lorsque l'on veut opérer sur de grandes quantités de matières, on remplace parfois le tube de porcelaine par une cornue en grès tubulée, munie d'une tubulure suffisamment longue pour sortir du fourneau; on lute dans cette tubulure un tube de porcelaine étroit descendant jusqu'au fond de la cornue et par lequel on fait arriver le chlore.

Il est nécessaire de remarquer que la réaction représentée par l'équation cidessus, qui s'accomplit dans l'action du chlore sur le silice et le charbon, est anomale et demande une explication qui n'est pas encore donnée.

Le même fait se présente et même d'une manière bien plus marquée, dans la préparation du bromure de silicium par le brome, la silice et le charbon. Si l'on fait en effet le compte des quantités de chaleurs mises en jeu dans la préparation du chlorure, on trouve que la réaction correspond à une absorption de chaleur qui doit être égale à 8 ou 16 calories. Dans la préparation du bromure, la réaction qui s'effectue correspond à une absorption de chaleur de 45 ou 53 calories, suivant la valeur adoptée pour la silice.

### PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Le tétrachlorure de silicium $SiCl^4$ est un liquide très mobile qui n'a pas encore été solidifié; il conserve toute sa fluidité à — 32°,5 au-dessous de zéro (Is. Pierre).

Il bout à 59° sous la pression de 760 (d'après Is. Pierre), à 58° sous la pression de 756 (d'après Haagen), à 56°,8 sous la pression de 760 (d'après Regnault). Le nombre communément admis est 59 °pour 760 millimètres de pression.

Voici, d'après Regnault, le tableau de ses tensions devap eurs jusqu'à l'ébullition.

| Températures | Tensions. |
|---|---|
| — 10° | 26mm,49 |
| — 10° | 46 ,46 |
| 0° | 78 ,02 |
| + 10° | 125 ,90 |
| + 20° | 195 ,86 |
| + 30° | 294 ,49 |
| + 40° | 429 ,08 |
| + 50° | 607 ,46 |
| + 60° | 837 ,23 |

Le point critique de sa vapeur est situé vers 230° (d'après Mendelejeff). Sa densité de vapeurs prise par Dumas a été trouvée égale à 85,8; théorie, 85.

La compressibilité de sa vapeur a été étudiée à 100° et à 180° par MM. Troost et Hautefeuille : voici les nombres qu'ils ont donnés, pour les expériences à 100° :

| V | P | PV |
|---|---|---|
| 273,620 | 756,83 | 207,085 |
| 292,187 | 714,56 | 208,735 |
| 364,81 | 577,58 | 210,707 |
| 448,62 | 470,05 | 210,874 |
| 596,19 | 356,79 | 212,720 |
| 962,16 | 222,82 | 214,389 |

On voit que les produits de la troisième colonne vont en augmentant rapidement à mesure que la pression diminue. Donc à 100°, c'est-à-dire à 41° au-dessus du point d'ébullition, la vapeur de chlorure de silicium est beaucoup plus compressible qu'un gaz parfait. A 180°, c'est-à-dire 121° au-dessus du point d'ébullition, les résultats sont semblables, mais la variation est moins rapide. MM. Troost et Hautefeuille donnent seulement la valeur de la contraction, c'est-à-dire la différence entre le volume calculé et le volume réel quand la pression passe de $\frac{1}{2}$ atm. à 1 atm.

| Contraction à 100° | à 180° |
|---|---|
| 2,07 °/₀ du vol. | 0,455 °/₀ |

Les coefficients de dilatation à pression constante sont supérieurs à ceux des gaz parfaits.

| moy. de 100 à 125° | de 125 à 180 |
|---|---|
| 0,00449 | 0,00399 |

La densité à l'état liquide est égale, d'après Regnault,

| | | |
|---|---|---|
| Entre | 5° — 10° à | 1,5083 |
| | 10° — 15° | 1,4983 |
| | 15° — 20° | 1,4884 |

Elle est de 1,5237 à 0° (Is. Pierre).
— 1,4928 à 15° (Mendelejeff).
— 1,4878 à 20° (Haagen).

La formule suivante représente la marche de sa dilatation depuis — 33° jusqu'à + 59° (Is. Pierre) :

$$1 + \Delta t = 1 + 0{,}001294119069t + 0{,}000002184145631t^2 + 0{,}000000040864220t^2$$

L'accroissement vrai de 0 à l'ébullition est égal à 52,9, ce qui donne pour le rapport de cet accroissement à celui de la température 0,896.

Le chlorure de silicium ne présente pas de maximum de densité.

Les indices de réfraction ont été déterminés par M. Haagen, qui a indiqué les nombres suivants pour les raies rouge ($\alpha$), verte ($\beta$) et violette ($\gamma$) du spectre de l'hydrogène dans un tube de Gessler,

$$\mu_\alpha = 1{,}4119$$
$$\mu_\beta = 1{,}4200$$
$$\mu_\gamma = 1{,}4244$$

d'où l'on tire A et B représentant les deux premiers coefficients de la formule de dispersion de Cauchy,

$$A = 1{,}44624$$
$$B = 0{,}50191.$$

On tire encore de là :

| Pouvoir réfringent | Équivalent de réfraction. |
|---|---|
| $\frac{\mu_\alpha - 1}{d} = 0{,}2768$ | 47,06 |
| $\frac{A - 1}{d} = 0{,}2702$ | 45,93 |

Le chlorure de silicium donne en brûlant un spectre de bandes dont on a indiqué les longueurs d'onde à propos du spectre du silicium.

## PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

Le tétrachlorure de silicium fume à l'air. Il est en effet instantanément décomposé par l'eau ; il y a formation d'acide chlorhydrique et de silice, laquelle reste dissoute en totalité si l'on opère avec des liqueurs suffisamment étendues et en ayant soin d'éviter tout échauffement au point d'attaque. Cette réaction est la plus importante de toutes. C'est elle qui, tendant à se produire dans tous les cas possibles, imprime un cachet général à la manière d'être du corps $SiCl^4$. Elle correspond à un dégagement de chaleur assez fort, 69 Cal. Il faut remarquer cependant que, si l'on suppose qu'elle s'effectue d'après l'équation théorique :

$$SiCl^4 + 2H^2O = SiO^2 + 4HCl,$$

l'acide chlorhydrique restant gazeux, elle ne correspondrait plus qu'à une quantité de chaleur faible et même incertaine.

L'oxygène en déplaçant le chlore doit dégager de la chaleur, 50 à 60 calories pour un déplacement total ; une substitution partielle s'effectue facilement, car il suffit de chauffer au rouge vif le chlorure avec de l'oxygène ou de l'air pour obtenir divers oxychlorures.

Avec les corps oxygénés, il y a soit substitution totale, formation d'un chlorure et d'un silicate (c'est le cas des oxydes de plomb, de zinc, de l'alumine et de la zircone), soit substitution partielle ; ainsi, lorsqu'on chauffe au rouge vif du feldspath en présence de chlorure de silicium, il y a, d'après M. Friedel, formation de chlorures alcalins et d'oxychlorure de silicium. D'après MM. Troost et Hautefeuille, ni la porcelaine, ni la couverture feldspathique ne sont attaquées. L'acide titanique n'est pas attaqué.

Certains métaux décomposent le chlorure de silicium en s'emparant du chlore et en mettant le métalloïde en liberté. Ainsi font, par exemple, le potassium, le sodium, l'aluminium, etc. Avec le potassium, la réaction est particulièrement violente, mais elle ne commence qu'à l'aide d'une certaine élévation de température ; d'après Serullas, on peut faire bouillir du chlorure de silicium sur du potassium sans déterminer de réaction (?), mais si l'on verse le potassium fondu dans le chlorure, il y a réaction violente et explosion. Le dégagement de chaleur calculé est considérable, 260 calories environ. Avec l'aluminium, il faut chauffer au rouge pour qu'il ait réaction (dégagement, 160 calories), de même avec le zinc (45 cal.).

Les actions de l'argent au rouge qui réduit complètement le chlorure de silicium et de l'hydrogène au rouge qui donne une petite quantité de silicichloroforme, sont à noter ; elles ne rentrent pas dans la loi générale et correspondent à des absorptions de chaleur ; ainsi la réduction par l'argent correspond à une absorption de chaleur de 30 calories environ. La cause de ces anomalies n'est pas connue.

L'hydrogène sulfuré agit au rouge sur le chlorure de silicium en produisant un corps qui a reçu le nom de mercaptan silicique trichloré $SiCl^3(SH)$.

Le silicium lui-même est capable de réagir sur son tétrachlorure ; il produit ainsi divers sous-chlorures (Troost et Hautefeuille).

Les alcools méthyliques, éthyliques, etc., effectuent des réactions importantes, ils donnent naissance aux éthers siliciques correspondants ; ainsi avec l'alcool ordinaire il y a attaque immédiate et formation d'acide chlorhydrique et de silicate d'éthyle $Si(OC^2H^5)^4$.

Le zinc éthyle agit vers 160° et forme du chlorure de zinc et du silicium éthyle $Si(C^2H^5)^4$ ; le zinc méthyle produit du silicium méthyle $Si(CH^3)^4$.

Le sulfocyanure de plomb réagit à 140° sur le chlorure de silicium ; il y a formation de chlorure de plomb et de sulfocyanure de silicium $Si(SCy)^4$.

## PROPRIÉTÉS THERMOCHIMIQUES

La chaleur de formation du chlorure de silicium a été déterminée par MM. Troost et Hautefeuille. Les expériences qui ont permis d'effectuer cette mesure et du

même coup celle de la silice présentent une importance extrême, car c'est d'elles que sont déduites, sur elles que sont basées toutes les autres chaleurs de formation des composés siliciques ; de leur exactitude dépend celle de tous les calculs ou évaluations dans lesquels entrent des dérivés siliciques quelconques. Malheureusement, ces expériences présentent des difficultés nombreuses et sérieuses ; on est obligé de tenir compte d'un grand nombre de termes correctifs, et les valeurs adoptées ne doivent pas être considérées comme absolument certaines.

MM. Troost et Hautefeuille ont opéré dans le calorimètre à plusieurs moufles de M. Favre. Pour déterminer l'attaque du silicium amorphe par le chlore dans un des moufles du calorimètre, ces savants ont mélangé le silicium avec un dixième de son poids de bore amorphe; la chaleur dégagée par la combustion du bore suffit pour porter certains points du silicium à la température nécessaire pour que son attaque par le chlore puisse commencer; elle s'entretient ensuite d'elle-même.

Il s'est formé dans cette première partie de l'opération des chlorures de bore et de silicium, composés très volatils, et que la disposition de l'instrument ne permet pas de condenser; on tourne la difficulté en les faisant réagir sur de l'eau placée dans l'intérieur d'un moufle du calorimètre. La quantité de chaleur mesurée dans une expérience tient donc aux différentes causes suivantes :

1° Chaleur de formation du chlorure de silicium;
2° Chaleur de sa réaction sur l'eau;
3° Chaleur de formation du chlorure de bore;
4° Chaleur de sa réaction sur l'eau.

MM. Troost et Hautefeuille déterminent à part ces trois dernières quantités et retranchent leur somme de la quantité totale de chaleur mesurée; ils obtiennent un nombre qui représente la quantité de chaleur dégagée par la combustion du silicium. Ils ont trouvé ainsi que :

Si (am. $= 28^{gr}$) $+ Cl^4 = SiCl^4$ (liq.) dégage $157^{Cal},6$ ; à partir de Si cristallisé on aurait $8^{Cal},1$ en moins, soit $149^{Cal},5$.

On ne peut avoir aucune idée sur l'exactitude même avec laquelle est mesurée dans l'expérience la quantité principale, c'est-à-dire la chaleur de formation du tétrachlorure de silicium; il n'est pas même établi que ce corps se forme seul; on ne peut pas savoir non plus l'exactitude avec laquelle on a la chaleur de formation du chlorure de bore. Mais on peut voir que les chaleurs de réaction sur l'eau apportent à elles seules une indétermination notable. En effet, M. Berthelot a déterminé ces mêmes quantités pour des dilutions analogues à celles employées par MM. Troost et Hautefeuille et a trouvé des résultats fort différents. MM. Troost et Hautefeuille ont trouvé que :

$$SiCl^4 (1^p = 170^{gr}) + \text{eau } (140^p) \text{ dégage } 81^{Cal},64.$$

M. Berthelot a trouvé que :

$$SiCl^4 (1^p = 170^{gr}) + \text{eau } (140^p) \text{ dégage } 69^{Cal},0.$$

M. Thomsen a aussi mesuré cette même quantité et a trouvé $69^{Cal},2$, nombre identique à celui de Berthelot.

Il y a donc entre les résultats de ces savants et ceux de MM. Troost et Haute-

feuille une différence énorme, 12,5 grandes calories (1/5 de la quantité à mesurer), pour une réaction absolument directe et qui ne devait pas comporter une erreur de plus de $0^{Cal},2$ ou $0^{Cal},3$.

De même pour la réaction du chlorure de bore sur l'eau, MM. Troost et Hautefeuille ont trouvé $79^{Cal},2$ et M. Berthelot 65,8 ; différence $13^{Cal},4$ (1/5 de la quantité à mesurer). Il faut remarquer de plus que dans les conditions de l'opération première, c'est-à-dire pour le chlorure de silicium réagissant sur l'eau en présence des acides borique et chlorhydrique, il n'est pas du tout certain que la quantité de chaleur dégagée soit la même qu'avec l'eau pure. Même en ne faisant pas entrer en ligne de compte les quantités les plus sujettes à une détermination expérimentale défectueuse, si l'on adoptait seulement la chaleur de réaction sur l'eau du chlorure de silicium, telle qu'elle a été déterminée par Berthelot, on arriverait au nombre 170,2 pour la chaleur dégagée pendant la combinaison du silicium avec le chlore.

On voit par les remarques ci-dessus, et eu égard à la prépondérance de cette donnée, qu'il serait nécessaire de vérifier, par une méthode différente de celle qui a été employée, l'exactitude de la valeur adoptée, d'autant plus que les deux seules valeurs que l'on peut contrôler sont inexactes.

La chaleur latente de volatilisation moléculaire du chlorure de silicium a été déterminée par M. Ogier; elle est égale à $6^{Cal},3$. La chaleur spécifique a été déterminée d'abord par Regnault, qui a indiqué de 0 à 20° pour $1^{gr}$ : 0,190 ; d'où pour $170^{gr}$ : 32,3 ; puis par M. Ogier, qui entre 12°,5 et 50° a trouvé par gramme : 0,1995, d'où pour $170^{gr}$ : 33,9.

Les chaleurs spécifiques en vapeur ont été déterminées par Regnault ; il a trouvé à pression constante 0,1322, à vol. const., 0,7778.

Comparaisons. — Le chlorure de silicium $SiCl^4$ est l'analogue en tant que constitution du tétrachlorure de carbone $CCl^4$ ; mais ces deux corps sont absolument opposés en tant que propriétés : autant le premier est actif, autant le second est inerte ; toutes les énergies violentes du chlorure de silicium pour l'eau, les alcalis, les alcools, etc., sont nulles dans le tétrachlorure de carbone. Ce corps ne peut pas être obtenu directement, tandis que la préparation de l'autre s'effectue facilement et avec un fort dégagement de chaleur.

Le tétrachlorure de titane se rapproche davantage du tétrachlorure de silicium ; il possède un certain nombre de réactions semblables.

Le chlorure de bore $BoCl^3$ montre dès propriétés tout à fait voisines de celles du chlorure de silicium. Les chlorures d'arsenic et de phosphore s'en rapprochent également.

# SESQUICHLORURE DE SILICIUM

$Si^2Cl^6$

Le sesquichlorure de silicium a été préparé pour la première fois par M. Friedel, en partant du sesquiiodure. MM. Troost et Hautefeuille l'ont obtenu peu après par un procédé plus direct.

Ce dernier procédé consiste à faire passer rapidement du tétrachlorure de silicium en vapeurs sur du silicium maintenu à une température extrêmement haute, suffisante pour que ce métalloïde soit fondu. On fait circuler le chlorure à plusieurs reprises dans le tube sur le silicium fondu en évitant l'accès de l'air qui détermine la formation d'oxychlorures. Le produit brut renferme un grand excès de tétrachlorure, des oxychlorures, enfin un sesquichlorure et un sous-chlorure qu'on arrive à isoler par des distillations fractionnées.

Pour préparer le sesquichlorure de silicium à l'aide du sesquiodure, on chauffe doucement celui-ci avec un excès de bichlorure de mercure. L'action est vive ; elle commence déjà à froid ; il se forme de l'iodure de mercure et le corps cherché ; on n'a plus qu'à rectifier à point fixe.

## PROPRIÉTÉS.

Le sesquichlorure de silicium $Si^2Cl^6$ est un liquide incolore, très mobile à la température ordinaire ; il se solidifie à — 14° en grandes lames cristallines (Troost et Hautefeuille), à — 1° (Friedel). Il bout à 146-148°.

Sa densité de liquide à 0° est 1,58. Sa densité de vapeur est égale à 9,7 ; théorie, 9,3.

Il possède, d'après MM. Troost et Hautefeuille, une propriété particulière et dont on ne connaît encore qu'un ou deux exemples dans la science : c'est une marche tout à fait anomale dans la variation de sa stabilité avec la température. D'après ces savants, le sesquichlorure de silicium est stable à basse température, c'est-à-dire jusque vers 350°, stable de nouveau à haute température, à partir de 1000° environ, mais il possède dans l'intervalle compris entre ces deux points une tension de dissociation élevée. Ainsi, lorsqu'on chauffe la vapeur en vase clos, à l'abri de l'air à 350°, elle se décompose lentement ; puis la tension croît rapidement ; vers 440°, la proportion du produit décomposé s'élève en 24 heures aux neuf dixièmes et reste constante. A 800°, la décomposition est presque complète. Si l'on chauffe brusquement jusqu'au-dessus de 1000°, on constate que la limite de décomposition baisse de plus en plus avec la température. C'est à l'aide de cette propriété que MM. Troost et Hautefeuille expliquent certains cas de volatilisation apparente du silicium.

Le sesquichlorure de silicium fume à l'air, il est rapidement décomposé par l'eau en fournissant un produit qui reste dissous en grande partie dans la solution chlorhydrique formée, et que l'ammoniaque précipite sous la forme d'une masse floconneuse avec dégagement d'hydrogène. Si l'on effectue la décomposition par l'eau à 0°, on obtient de l'hydrate silici-oxalique qui réduit rapidement le permanganate de potasse, lentement l'acide chromique, mais qui n'agit à la température ordinaire ni sur le chlorure d'or, ni sur l'acide sélénieux. Avec la potasse, il se dégage la quantité d'hydrogène correspondant à $Si^2Cl^6$. La vapeur de $Si^2Cl^6$ fortement chauffée au contact de l'air s'enflamme.

Ses propriétés thermochimiques ne sont pas connues.

---

## SOUS-CHLORURE DE SILICIUM

Ce corps a été obtenu par MM. Troost et Hautefeuille dans la préparation du composé précédent. C'est probablement un chlorure dont la formule est $SiCl^2$, mais il n'a pas été préparé dans un état de pureté suffisant pour que l'on puisse fixer sa formule, ni même indiquer sa température d'ébullition.

Liquide, à la température ordinaire, sa vapeur s'enflamme à l'air au-dessous du rouge sombre. Son existence est prouvée par les faits suivants : il décompose l'eau en présence de l'ammoniaque en dégageant plus d'hydrogène que le sesquichlorure. Au contact de l'eau à 0°, il donne un hydrate qui réduit non seulement le permanganate et l'acide chromique, mais aussi le chlorure d'or et l'acide sélénieux dissous dans l'eau.

Il paraît jouer le rôle de base vis-à-vis des acides énergiques.

---

## SILICI-CHLOROFORME

$SiHCl^3$

On peut concevoir 3 composés chlorohydrogénés intermédiaires entre le tétrachlorure de silicium et l'hydrogène silicié gazeux ; ils posséderaient les formules

$SiH^3Cl$ ; $SiH^2Cl^2$ et $SiHCl^3$.

Le dernier seul est connu ; il a reçu le nom de silici-chloroforme pour rappeler

la similitude de sa constitution et de celle du chloroforme $CCl^3H$ ; les propriétés de ces deux corps sont du reste absolument différentes. Le silici-chloroforme prend naissance lorsque l'on soumet du silicium chauffé vers le rouge à l'action d'un courant de gaz chlorhydrique sec.

MM. Buff et Wœhler, qui ont les premiers étudié cette action, avaient assigné au produit résultant l'une des deux formules suivantes :

$$Si^2Cl^3,2HCl(Si=21) \text{ et } Si^6Cl^{10}H^4(Si=14).$$

M. Friedel, ayant repris l'étude de cette réaction, a montré qu'en réalité, il se produit un mélange en quantité variable de tétrachlorure de silicium $SiCl^4$ et d'un corps hydrogéné répondant à la formule $SiCl^3H$, qu'il a nommé silici-chloroforme.

Pour préparer ce corps à l'état de pureté, on fait passer sur du silicium, remplissant un tube de verre chauffé à une température inférieure au rouge, un courant lent de gaz chlorhydrique bien sec. La quantité de produit formé est assez considérable, mais la majeure partie est du chlorure de silicium. Ce n'est que par des distillations fractionnées répétées un grand nombre de fois qu'on peut isoler une portion bouillant vers 35°.

## PROPRIÉTÉS.

Le silici-chloroforme $SiHCl^3$ est un liquide incolore très mobile, bouillant de 34° à 37°.

Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 4,64 ; théorie, 4,69. Son apparence et son odeur sont celles du tétrachlorure de silicium ; il fume à l'air, il est immédiatement décomposé par l'eau ; mais ce qui le distingue immédiatement de $SiCl^4$, c'est que cette action est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène.

En effet, la substance qui résulte de son attaque directe par l'eau n'est pas immédiatement de la silice ; c'est une matière floconneuse blanche qu'on peut obtenir pure en opérant avec ménagement et à zéro degré. La composition répond alors à la formule $Si^2O^3H^2$. Elle a reçu le nom d'anhydrique siliciformique pour rappeler que sa constitution est analogue à celle que posséderait l'anhydride formique si ce corps existait.

Cette matière se transforme avec facilité en silice avec dégagement d'hydrogène sous l'influence des bases ; c'est ce qui fait que quand on décompose le silici-chloroforme par l'eau sans ménagement, et surtout lorsqu'on le décompose par la potasse ou l'ammoniaque, il y a dégagement d'hydrogène ; il importe de remarquer que la quantité d'hydrogène formée doit être double, et l'est, en effet, de celle contenue dans la substance.

L'alcool absolu est énergiquement attaqué par le silici-chloroforme, il se forme un corps qui a reçu le nom d'éther siliciformique tribasique $SiH(OC^2H^5)^3$ ou d'hydrure de silicium trioxéthyle.

C'est le correspondant, eu tant que constitution, de l'éther de Kay $CH(OC^2H^5)^3$.

La vapeur de silici-chloroforme est très facilement combustible ; mêlée avec de l'air, elle forme un mélange détonant.

Le chlore agit dès la température ordinaire et produit du tétrachlorure de silicium.

Le brome n'agit pas à froid, mais à 100° il produit des chlorobromures $SiCl^3Br$ et $SiCl^2Br^2$.

Les propriétés thermiques du silici-chloroforme ne sont pas connues.

Analyse. — On a fait l'analyse de corps en en décomposant un poids connu par l'ammoniaque en tube scellé pour éviter les pertes par volatilisation; il se forme une pression d'hydrogène à l'intérieur du tube. On dose ensuite la silice et l'acide chlorhydrique par les procédés ordinaires.

Comparaisons. — La constitution du silici-chloroforme présente une analogie complète avec celle du chloroforme : elles sont en effet toutes deux nécessitées par la tétratomicité de l'élément principal; mais il ne faut pas oublier que là s'arrête la ressemblance.

Leurs propriétés diffèrent du tout au tout ; il suffit de citer l'extrême difficulté d'inflammation du chloroforme et la combustibilité si facile du dérivé silicique; la différence de leur action sur l'eau, nulle pour l'un, si énergique pour l'autre, etc., pour établir que leurs énergies propres rendent leurs propriétés dissemblables.

---

## CHLOROSULFHYDRATE DE SILICIUM

$SiCl^3SH$

Lorsque l'on fait passer, à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, de l'hydrogène sulfuré entraînant des vapeurs de chlorure de silicium, ces deux corps réagissent l'un sur l'autre. Si l'on a eu soin de garnir l'extrémité de l'appareil de tubes en U, plongés dans des mélanges réfrigérants, on recueille une quantité de liquide, toujours fort petite par rapport au chlorure et au temps dépensé.

Isidore Pierre, qui a le premier étudié cette réaction, avait extrait du produit brut obtenu un corps qu'il considérait comme un chlorosulfure. Mais MM. Friedel et Ladenburg, ayant repris l'étude de cette réaction, ont montré qu'en réalité le composé formé renferme du silicium, du chlore, du soufre et de l'hydrogène. Pour l'obtenir à l'état de pureté, il suffit de fractionner par distillation un nombre de fois suffisant le produit brut ; on isole ainsi l'excès de chlorure de silicium bouillant vers 60°, puis le liquide en question bouillant vers 95°.

Ce corps répond à la formule $SiCl^3SH$. C'est donc un chlorosulfhydrate de silicium. On lui a aussi donné le nom de mercaptan silicique trichloré. L'atome d'hydrogène sature en partie le soufre dont la seconde atomicité est prise par le silicium ; on peut représenter ce corps par la formule développée :

$$\begin{array}{c} Cl \\ | \\ Cl - Si - SH \\ | \\ Cl \end{array}$$

La réaction qui lui donne naissance est la suivante :

$$SiCl^4 + H^2S = SCl^3SH + HCl.$$

## PROPRIÉTÉS

Le chlorosulfhydrate de silicium est un liquide limpide qui bout de 95° à 97°.

Sa densité de vapeur est 5,78 ; théorie, 5,83. Ce corps fume à l'air et répand une odeur d'hydrogène sulfuré. Il est rapidement décomposé par l'eau en dégageant de l'acide chlorhydrique, de l'hydrogène sulfuré et en déposant de la silice.

L'alcool absolu réagissant sur $SiCl^3SH$ devrait produire le composé $Si(OC^2H^5)^3SH$ ; on obtient en effet un corps qui renferme à la fois du soufre et le radical alcoolique, mais on n'a pas encore pu en retirer de composé défini ; il y a réaction facile de ce produit intermédiaire sur l'alcool en présence, dégagement d'hydrogène sulfuré et formation de silicate d'éthyle ordinaire $Si(OC^2H^5)^4$, les deux réactions suivantes ayant lieu simultanément :

$$SiCl^3SH + 3(C^2H^5OH) = Si(OC^2H^5)^3SH + 3HCl.$$
$$Si(OC^2H^5)^3SH + (C^2H^5OH) = Si(OC^2H^5)^4 + H^2S.$$

L'action du brome est intéressante, car, grâce à la fonction sulfhydrique de l'hydrogène, celui-ci est facilement éliminé à l'état d'acide bromhydrique et prouve immédiatement la présence de l'hydrogène dans le composé. La réaction est vive, même lorsqu'on a soin de refroidir. Elle a lieu suivant l'équation :

$$2(SiCl^3SH) + Br^4 = 2(SiCl^3Br) + S^2Br^2 + 2(BrH).$$

*Analyse.* — La fixation de la formule du chlorosulfhydrate de silicium est assez délicate, car la proportion d'hydrogène contenu dans le composé est très faible, 0,59 pour 100. On l'a dosé soit à l'état libre en décomposant le corps par le cuivre au rouge, soit à l'état d'eau. Le silicium et le chlore ont été dosés en décomposant simplement le corps par l'eau ; le soufre a été obtenu à l'état d'acide sulfurique en oxydant la substance à chaud par l'acide azotique.

---

# OXYCLHORURES DE SILICIUM

On a décrit toute une série d'oxychlorures de silicium, mais sauf pour l'un deux $Si^2OCl^6$ dont l'histoire est bien faite et connue, on ne sait pas encore actuellement, parmi les autres, quels sont ceux dont l'existence est réelle et ceux dont l'existence est fictive.

# OXYDE DE TRICHLOROSILICIUM

$Si^2OCl^6$

L'oxychlorure $Si^2OCl^6$ a été découvert par MM. Friedel et Ladenburg. Il se forme dans l'action de l'air sur le chlorure de silicium chauffé au rouge. Il se forme également dans l'action du chlorure de silicium sur le feldspath, avec formation de chlorures alcalins ; il n'est pas bien certain que pour s'accomplir cette réaction ne nécessite pas la présence d'une petite quantité d'oxygène, laquelle déterminerait un premier départ de chlore qui agirait, lui, sur le feldspath. En tous cas, pour préparer le composé en question, on fait passer dans un tube chauffé au rouge un mélange d'oxygène bien sec et de vapeurs de chlorure de silicium ; on condense le produit à l'extrémité de l'appareil et l'on rectifie soigneusement.

Les deux atomes de silicium ne sont pas unis directement, mais par l'intermédiaire de l'oxygène ; la constitution est représentée par la formule développée :

$$\begin{array}{ccccccc} & & Cl & & & Cl & \\ & & | & & & | & \\ Cl & — & Si & — O — & & Si & — Cl \\ & & | & & & | & \\ & & Cl & & & Cl & \end{array}$$

## PROPRIÉTÉS.

L'oxychlorure $Si^2OCl^6$ est un liquide limpide, bouillant de 136°,5 à 139°. Sa densité de vapeurs est égale à 10,05 ; théorie, 9,86.

Ce corps fume à l'air. Il est immédiatement décomposé par l'eau avec formation de silice et d'acide chlorhydrique. Quand la proportion d'eau est suffisante, presque toute la silice reste dissoute et il ne se produit qu'un léger louche.

L'alcool absolu réagit facilement sur l'oxychlorure $Si^2OCl^6$ avec élimination d'acide chlorhydrique. Il se forme le composé connu sous le nom de disilicate hexéthylique $Si^2O\,(OC^2H^5)^6$.

Le zinc éthyle produit deux corps, l'oxyde de silicium triéthyle $Si^2O\,(C^2H^5)^6$ et du silicium éthyle ordinaire $Si\,(C^2H^5)^4$.

L'oxygène agit facilement au rouge sur $Si^2OCl^6$, il se forme des oxychlorures plus oxydés et condensés. D'après MM. Troost et Hautefeuille, la chaleur seule décompose l'oxychlorure $Si^2OCl^6$ ; ainsi lorsqu'on le fait passer dans un tube de verre chauffé au rouge sombre, il y a régénération du tétrachlorure $SiCl^4$ et formation d'autres oxychlorures.

L'analyse de ce composé se fait en en décomposant un poids connu par l'eau, puis en dosant l'acide chlorhydrique et la silice formés.

# AUTRES OXYCHLORURES

MM. Troost et Hautefeuille ont obtenu, en faisant agir à plusieurs reprises l'oxygène sur le chlorure de silicium, un produit brut qui renferme d'après eux toute la série suivante d'oxychlorures (dans ces formules $Si = 14$, $O = 8$) :

| Formule la plus simple. | Formule pour 2 vol. de vap. $Si H = 1$ gr. $= 1$ vol. | Point d'ébullition. |
|---|---|---|
| (1) $Si^4OCl^7$ | | vers 125 |
| (2) $Si^4O^2Cl^6$ | $Si^4O^2Cl^6$ | 136-139 |
| (3) $Si^4O^3Cl^5$ | $Si^4O^3Cl^5$ | 152-154 |
| (4) $Si^4O^4Cl^4$ | $Si^8O^8Cl^8$ | 198-202 |
| (5) $Si^4O^5Cl^3$ | $Si^{16}O^{20}Cl^{12}$ | vers 300 |
| (6) $Si^4O^6Cl^2$ | | au-dessus de 400 |
| (7) $Si^4O^7Cl$ | | solide à 440 |

La plupart de ces corps ne constituent évidemment que des mélanges.

Les numéros 1, 3, 5 et 7 ne seraient admissibles qu'en doublant la formule, puisqu'ils contiennent des nombres impairs d'équivalents d'oxygène, et l'on voit que pour le n° 3 cette multiplication n'est pas permise par la densité de vapeur. Le n° 1 est probablement un mélange de chlorure de silicium et de l'oxychlorure $Si^2OCl^6$. Le n° 2 est l'oxychlorure $Si^2OCl^6$ lui-même, écrit en équivalents. Le n° 3, après plusieurs distillations, a fourni à M. Friedel des mélanges de composition variable ; il est constitué par l'oxychlorure $Si^2OCl^6$ mêlé à un autre oxychlorure à point d'ébullition plus élevé. Le n° 4 existe probablement; sur les n$^{os}$ 5, 6 et 7, on ne peut faire aucune supposition basée. En définitive, l'étude de ces composés demande à être reprise entièrement. Le n° 4 (formule en équivalents $Si^8O^8Cl^8$, en atomes $Si^4O^4Cl^8$) paraît le mieux défini. Il fournit, lorsqu'on l'attaque par l'alcool absolu, un éther $Si^4O^4(OC^2H^5)^8$ qui bout de 270° à 290°. Densité de vapeur 19,54 ; théorie, 18,55.

# COMBINAISONS DU SILICIUM AVEC LE BROME

On connaît deux bromures de silicium, le tétrabromure $SiBr^4$ et le sesquibromure $Si^2Br^6$. On n'a encore obtenu ni sous-bromures, ni oxybromures, ni dérivés bromo-hydrogénés. On connaît deux termes chlorobromés, $SiBr^2Cl^2$ et $SiCl^3Br$.

## TÉTRABROMURE DE SILICIUM

$SiBr^4$

Il y a longtemps que ce composé est connu, il a été découvert par Serullas vers 1830.

Le tétrabromure de silicium se forme dans l'action directe du brome en vapeurs sur le silicium chauffé au rouge. Cette réaction est la meilleure à employer pour obtenir le tétrabromure à l'état de pureté ; il faut éviter de chauffer trop fort et employer des matières rigoureusement séchées ; il se forme également, mais à l'état impur, dans l'action du brome sur l'hydrogène silicié et sur l'iodure de silicium, dans l'action du gaz bromhydrique sur le silicium chauffé au rouge. MM. Buff et Woehler, qui ont étudié cette dernière action, ont décrit comme produit résultant une substance hydrogénée complexe, mais une purification convenable la scinderait évidemment en tétrabromure et silici-bromoforme, ainsi que cela a lieu pour les corps chlorés et iodés obtenus dans des conditions semblables.

Le tétrabromure de silicium se forme encore dans l'action du brome sur un mélange intime de silice et de charbon chauffé au rouge ; le produit doit contenir de nombreuses impuretés et notamment des oxybromures. Pour obtenir un mélange intime de silice et de charbon, Serullas recommande de calciner dans un creuset un mélange de silice hydratée, de noir de fumée, de sucre pulvérisé et d'huile ; le tout formant une pâte homogène. Le produit est ensuite divisé en très petits fragments qu'on introduit dans un tube de porcelaine. On fait arriver par

l'un des bouts du tube chauffé au rouge un courant de vapeurs de brome et l'on condense les vapeurs à l'autre bout. On obtient ainsi un liquide souillé de brome ; on l'en débarrasse par agitation avec du mercure, ce qui produit un magma que l'on soumet tel quel à la distillation. Quelques rectifications à point fixe fournissent le produit pur. Il faut éviter l'humidité avec grand soin.

Quand on retire le bromure de silicium impur du récipient, il s'exhale, au milieu des fumées épaisses qu'il répand, une odeur éthérée très prononcée de bromure de carbone. Ce corps doit donc s'être produit conjointement.

(Voir à propos de cette préparation les remarques énoncées lors de la préparation semblable du chlorure.)

## PROPRIETÉS.

Le tétrabromure de silicium est liquide à la température ordinaire, il se solidifie entre 12° et 13° au-dessous de zéro en une masse blanche, opaque, d'un aspect un peu nacré, plus dense que son liquide, car elle tombe au fond de celui-ci à mesure qu'elle se forme. La fusion s'opère nettement sans passer par l'état pâteux (Is. Pierre).

Le point d'ébullition est situé à 153°,4 sous la pression de 762$^{mm}$,5.

La densité à 0° est égale à 2,8128.

La dilatation à l'état liquide est très exactement représentée par la formule :

$$1 + \Delta t = 1 + 0,000952\,572440\, t. + 0,000000\,756742\, t^2. + 0,000000000292\,074\, t^3.$$

L'accroissement du coefficient vrai de dilatation 0° à la température d'ébullition est de 26,5; le rapport de cet accroissement à celui de la température est de 0,173. Il n'y a pas de maximum de densité à l'état liquide tout au moins. La variation de volume s'effectue très régulièrement avec la variation de température. (Is. Pierre.)

Le tétrabromure de silicium fume à l'air, moins fortement cependant que le chlorure de silicium. La plus importante de ses propriétés chimiques est son action sur l'eau ; il est décomposé instantanément par elle avec production d'acide bromhydrique et de silice ; la presque totalité de celle-ci restant dissoute si l'on opère sur des liqueurs suffisamment étendues. Cette réaction correspond à un dégagement de chaleur assez fort, 83 calories.

L'oxygène déplace le brome de ce composé ; il suffit, en effet, de chauffer le bromure dans une atmosphère d'oxygène pour constater la mise en liberté du brome (Berthelot) ; cette réaction est en effet exothermique et doit dégager, pour un déplacement total, 88 calories. Le déplacement du brome par le chlore doit s'effectuer également et dégager $\times 37^{Cal}$,2.

Le potassium agit vivement sur le bromure de silicium à l'aide d'une faible élévation de température. Il en résulte presque toujours une détonation violente et dangereuse. La réaction doit dégager en effet une forte quantité de chaleur, 280 calories environ par équivalent de bromure.

### PROPRIÉTÉS THERMOCHIMIQUES.

M. Berthelot a déterminé la chaleur de formation du tétrabromure de silicium en passant par la réaction de ce corps sur l'eau.

Il a trouvé expérimentalement que

$$\underset{\text{liq.}}{SiBr^4} + \underset{\text{liq.}}{2H^2O} = \underset{\text{diss.}}{SiO^2} + \underset{\text{diss.}}{4HBr} \text{ dégage } + 83{,}0 \text{ calories.}$$

(Ce nombre correspond au poids moléculaire du bromure, soit 348 grammes, et à une concentration telle que 1 partie de bromure agisse sur 140 parties d'eau.)

Connaissant d'autre part la chaleur de formation du chlorure (Troost et Hautefeuille) et la chaleur de réaction de ce corps sur l'eau, on peut déduire la chaleur de formation du bromure :

$$Si + \left\{ \begin{array}{lr} Br^4 \text{ gaz. . . . dégage. . . .} & 120{,}4 \\ Br^4 \text{ liq . . . . . . . . . . .} & 104{,}4 \\ Br^4 \text{ sol . . . . . . . . . . .} & 103{,}9 \end{array} \right\} SiBr^4 \text{ liq.}$$

à partir de Si crist. on aurait + 8,1 en moins.

Les chaleurs de fusion, de volatilisation et la chaleur spécifique ne sont pas connues.

Comparaisons. — Le tétrabromure de silicium ressemble beaucoup au tétrachlorure de silicium. Leurs réactions sont toujours semblables.

Le dérivé correspondant du carbone $CBr^4$ possède des propriétés qui ne ressemblent pas à celles de $SiBr^4$. Il ne se forme pas directement, il est instable et ne distille même pas sans décomposition sous la pression ordinaire; $SiBr^4$ est stable même au rouge. $CBr^4$ est inattaquable par l'eau et même par la potasse aqueuse froide; $SiBr^4$ est instantanément détruit par ces corps. L'analogie du tétrabromure de titane $TiBr^4$ avec $SiBr^4$ est plus marquée. Si l'on note les points d'ébullition de ces trois corps, on voit que $CBr^4$ bout à 189°; $SiBr^4$ bout à 153; $TiBr^4$ bout à 230°. Le dérivé silicique montre donc vis-à-vis des corps de sa série un minimum de température d'ébullition.

---

## SESQUIBROMURE DE SILICIUM

$Si^2Br^6$

Le sesquibromure de silicium n'a pas encore été obtenu directement à partir du tétrabromure $SiBr^4$. Il a été découvert par M. Friedel, qui l'a préparé en traitant le sesquiodure de silicium par le brome.

Pour effectuer cette transformation, on dissout une certaine quantité de sesqui-iodure dans du sulfure de carbone bien sec; puis on verse le brome goutte à goutte et en quantité pesée équivalente; l'iode est immédiatement mis en liberté. On agite la solution décantée avec du mercure pour éliminer l'iode, et l'on filtre en évitant avec soin l'accès de l'humidité. On distille ensuite le liquide filtré et on obtient finalement comme résidu un produit solide qui cristallise en lamelles et que l'on peut distiller.

### PROPRIÉTÉS.

Le sesquibromure de silicium $Si^2Br^6$ est solide à la température ordinaire; il bout vers 240° et distille sans décomposition.

Sa forme cristalline n'a pas été déterminée, mais on a pu constater, à l'aide du microscope polarisant, qu'elle appartient à l'un des trois derniers systèmes; les plaques montrent en effet deux axes de double réfraction.

Ce sesquibromure est attaqué par l'eau avec formation d'une matière blanche qui est évidemment l'hydrate silici-oxalique.

Avec la potasse il y a dégagement d'hydrogène.

Les propriétés thermiques du sesquibromure de silicium ne sont pas connues.

---

## CHLOROBROMURE DE SILICIUM

Le chlorobromure $SiCl^3Br$ se forme dans l'action du brome sur le silici-chloroforme $SiCl^3H$ et sur le chlorosulfhydrate de silicium $SiCl^3SH$. Lorsque l'on emploie pour la préparation ce dernier corps, il faut avoir soin, au début de l'opération, de refroidir le vase où se trouve le sulfhydrate et de verser le brome goutte à goutte, car la réaction est assez vive et s'effectue avec un fort dégagement de gaz bromhydrique. Après un certain temps, au contraire, le liquide se colore et il faut chauffer pour terminer l'attaque. L'équation suivante représente les transformations qui s'effectuent :

$$2(SiCl^3SH) + 3Br^2 = 2(SiCl^3Br) + S^2Br^2 + 2HBr.$$

On obtient à très peu près la quantité théorique.

Ce corps est un liquide incolore, il bout à 80°. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 7,25; la théorie indique 7,42.

Le chlorobromure de silicium fume à l'air; il est décomposé par l'eau en silice, acide chlorhydrique et acide bromhydrique.

Lorsqu'on prépare ce corps par l'action du brome sur le silici-chloroforme, il faut chauffer en tube scellé à 100°, pendant assez longtemps. Il se forme en même temps un autre chlorobromure; en effet, on recueille en rectifiant le liquide une

certaine quantité d'un produit bouillant vers 100° qui paraît correspondre à la formule $SiBr^2Cl^2$. Un dosage de silice a donné 11,75; théorie, 10,81.

La formation de ce chlorobromure $SiBr^2Cl^2$, qui serait endothermique si l'on se borne à noter le fait de la substitution du brome au chlore, doit trouver son explication dans la présence de l'atome d'hydrogène que contenait la molécule $SiCl^3H$. La transformation doit s'effectuer probablement en réalisant successivement ou simultanément les deux équations :

$$SiCl^3H + Br^2 = SiCl^3Br^2 + HBr$$
$$SiCl^3Br + HBr = SiCl^2Br^2 + HCl,$$

lesquelles doivent être toutes deux exothermiques.

# COMBINAISON DU SILICIUM AVEC L'IODE

---

On connaît d'une façon certaine deux iodures de silicium, le tétraiodure $SiI^4$ et le sesquiiodure $Si^2I^6$. On a entrevu un troisième terme dont la composition répond peut-être à la formule $SiI^2$.

A ces corps se rattache le siliciodoforme $SiHI^3$.

---

# TÉTRAIODURE DE SILICIUM

$SiI^4$

Le tétraiodure de silicium a été découvert par M. Friedel. Il se produit à l'état impur lorsqu'on fait réagir l'acide iodhydrique sec sur le silicium à une température inférieure au rouge. MM. Buff et Wöhler, qui ont les premiers étudié cette action, avaient considéré le produit résultant comme un corps défini, l'iodhydrate d'iodure de silicium, auquel ils assignaient la formule $Si^2I^3H^2 (Si=21)$; mais M. Friedel a montré qu'en réalité, il se forme un mélange d'iodure de silicium et de siliciodoforme.

Pour obtenir l'iodure à l'état de pureté, il est préférable de le préparer par l'action directe de l'iode sur le silicium. Cette action est facile, mais l'altérabilité du tétraiodure de silicium au contact de l'air nécessite l'emploi de quelques précautions.

On prend un tube en verre vert qu'on étire en deux endroits ; dans l'une des parties, on place de l'iode sec; dans la deuxième partie, que l'on entoure de clinquant, on place une colonne de silicium ; dans la troisième partie, on souffle une série de renflements pour recevoir le produit. On balaye l'air de l'appareil avec un courant d'acide carbonique ou mieux d'oxyde de carbone, car l'acide carbonique réagissant au rouge sur le silicium cause une perte de ce métalloïde. Puis, tout en

maintenant le courant de gaz inerte, on chauffe au rouge sombre la partie du tube qui contient le silicium ; on volatilise ensuite l'iode avec lenteur. On voit alors se condenser dans la dernière partie du tube un liquide jaunâtre qui se prend bientôt en une masse cristalline. Si le silicium ne garnit pas le tube sur une longueur suffisante ou si la volatilisation de l'iode est trop rapide, le produit est coloré en rouge par la présence de l'iode. On le dissout en ce cas dans le sulfure de carbone, on l'agite avec du mercure métallique, on filtre et on distille le dissolvant. On distille ensuite le produit en ayant soin d'opérer dans un courant de gaz carbonique, car la vapeur d'iodure de silicium prend feu au contact de l'air.

## PROPRIÉTÉS.

Le tétraiodure de silicium obtenu et purifié comme il vient d'être dit, constitue une masse incolore ou légèrement jaunâtre. Il distille sans altération dans un courant de gaz inerte vers 290°.

Il fond à 120°,5 et se solidifie en une masse cristalline à reflets moirés, presque toujours un peu rosée. On peut l'obtenir cristallisé soit par sublimation, soit par l'évaporation ou le refroidissement de ses solutions dans le sulfure de carbone en petits octaèdres appartenant au système cubique; ces octaèdres sont transparents, incolores, et sont sans action sur la lumière polarisée. L'indice de réfraction n'a pas été déterminé.

Les densités à l'état solide et à l'état liquide ne sont pas connues. La densité de vapeur prise dans la vapeur de mercure par le procédé de Deville et Troost a été trouvée égale à 19,12. La densité théorique est 18,56.

100 parties de sulfure de carbone dissolvent, à 27°, 200 parties de tétraiodure.

Le tétraiodure de silicium fume à l'air dès la température ordinaire. Il est, en effet, rapidement décomposé par l'eau avec formation de silice et d'acide iodhydrique, sans dégagement d'hydrogène, ni dépôt d'iode.

A chaud l'iodure de silicium est attaqué par l'oxygène de l'air. Sa vapeur prend feu spontanément et brûle avec une flamme rouge en émettant d'abondantes vapeurs d'iode.

L'iodure de silicium dissout dans le sulfure de carbone est facilement attaqué par le brome avec dépôt d'iode. Il se forme du tétrabromure de silicium $SiBr^4$. Dans une expérience où l'on avait employé une proportion de brome telle que 3 atomes de ce métalloïde fussent en contact avec 1 molécule d'iodure de silicium, on a trouvé dans les produits résultant du bromure de silicium, de l'iodure inaltéré et probablement une petite quantité d'un corps intermédiaire. Ce corps paraissait avoir pour formule $SiI^2Br^2$ et passait à la distillation vers 200°.

L'action de l'argent métallique donne naissance au sesquiiodure de silicium $Si^2I^6$. Voir plus bas pour les détails de l'opération.

L'alcool absolu exerce une action énergique et produit un vif dégagement d'acide iodhydrique ; il ne se forme pas d'éther silicique comme lorsqu'on opère avec le chlorure, mais de l'iodure d'éthyle et de la silice. La réaction est exprimée par l'équation :

$$SiI^4 + 2C^2H^6O = SiO^2 + 2C^2H^5I + 2HI.$$

On peut cependant obtenir le silicate d'éthyle avec l'iodure de silicium, mais c'est en faisant réagir sur lui l'éther ordinaire bien sec. Si l'on chauffe en effet un mélange de ces deux corps en vase clos, à la température de 100°, pendant quelques heures, on retrouve dans le tube l'excès d'éther, de l'iodure d'éthyle, du silicate d'éthyle ordinaire et des silicates polyéthyliques.

La réaction principale est la suivante :

$$SiI^4 + 4(C^2H^5)^2O = Si(OC^2H^5)^4 + 4(C^2H^5I).$$

*Analyse.* — Pour déterminer la composition et la formule de l'iodure de silicium, on en a décomposé un poids connu par une solution d'ammoniaque. Après évaporation à siccité, on a repris par l'eau, on a filtré et lavé. On a ensuite calciné le filtre et les matières insolubles qui y étaient restées : le poids restant, moins le poids des cendres et de l'ampoule qui avait servi à introduire l'iodure, représente le poids de la silice. L'iode a été précipité dans la liqueur filtrée par l'azotate d'argent.

## PROPRIÉTÉS THERMOCHIMIQUES.

La chaleur de formation de l'iodure de silicium a été déterminée par M. Berthelot en décomposant par l'eau un poids connu d'iodure. Il a trouvé que l'action d'une molécule sur 300 parties d'eau, la silice et l'acide iodhydrique restant dissous, conformément à l'équation :

$$SiI^4 + 2H^2O + \text{eau} = SiO^2 \text{diss.} + 4HI \text{ diss. dégage } 85{,}75$$

connaissant la chaleur de formation de la silice, on en conclut que :

$$\text{Si am.} + \left\{ \begin{array}{lll} I^4 \text{ gaz. dégage} & + 58^{\text{Cal}},0 \\ I^4 \text{ liq.} \quad — & + 45^{\text{Cal}},2 \\ I^4 \text{ sol.} \quad — & + 30^{\text{Cal}},4 \end{array} \right\} SiI^4 \text{ sol.}$$

à partir de Si cristallisé on aurait $8^{\text{Cal}},1$ en moins pour chaque cas. Avant de déterminer expérimentalement ces quantités, M. Berthelot les avait calculées en se basant sur les comparaisons suivantes :

L'aluminium et le silicium présentent au point de vue calorimétrique une ressemblance assez marquée; ainsi : 1° lorsqu'on passe du bromure d'aluminium au chlorure, la quantité de chaleur dégagée par la substitution du chlore au brome, ramenée à un atome de corps halogène, est égale à 9,4. La substitution analogue effectuée sur le bromure de silicium dégage 9,3.

2° La substitution de l'oxygène au chlore, ramenée également à 1 atome, dégage dans des composés aluminiques 12,0 ; dans les composés siliciques, 12,7; il était donc probable que la substitution du brome à l'iode correspondrait aussi dans les deux cas à un dégagement de chaleur semblable; on arrive ainsi au nombre $58^{\text{Cal}}$, qui est justement la valeur trouvée depuis expérimentalement pour la chaleur de formation.

La chaleur spécifique et les chaleurs latentes de fusion et de vaporisation de l'iodure de silicium n'ont pas encore été déterminées.

*Comparaisons.* — Le tétraiodure de carbone $CI^4$ présente la même constitution que le tétraiodure de silicium, et de là vient probablement la similitude de leur forme cristalline, laquelle est cubique pour chacun d'eux ; mais leurs propriétés chimiques sont différentes, ainsi $CI^4$ se décompose à la chaleur et ne distille pas ; $SiI^4$ est stable en vapeurs à 350°. L'eau n'altère pas $CI^4$ et décompose instantanément $SiI^4$.

---

# SILICIODOFORME

$SiHI^3$

On peut concevoir 3 corps intermédiaires entre le tétraiodure de silicium et l'hydrogène silicié, sans altération du type moléculaire ; ce sont les composés résultant de la substitution successive des atomes d'iode aux atomes d'hydrogène, ainsi que l'indiquent les formules suivantes :

$$SiH^4 ; SiH^3I ; SiH^2I^2 ; SiHI^3 ; SiI^4 ;$$

les deuxième et troisième termes $SiH^3I$, $SiH^2I^2$ sont encore inconnus ; le quatrième terme $SiHI^3$ est connu ; il a été découvert par M. Friedel, qui lui a donné le nom de siliciodoforme, afin de rappeler l'analogie de sa constitution avec celle de l'iodoforme $CHI^3$ ; les deux corps ne diffèrent, comme on le voit, que par le remplacement de l'atome de carbone par l'atome de silicium.

Le siliciodoforme prend naissance en très petite quantité lorsqu'on fait passer un courant de gaz iodhydrique sur du silicium chauffé au rouge sombre, mais en même temps il se produit de l'iodure de silicium en proportion beaucoup trop grande pour que la séparation du produit hydrogéné à l'état de pureté soit possible.

Pour réussir la préparation du siliciodoforme, il faut opérer en présence de l'hydrogène. Si donc on fait passer sur du silicium, contenu dans un tube de verre chauffé à une température inférieure au rouge, un courant de gaz iodhydrique mélangé d'un excès d'hydrogène, on voit se condenser au delà de la partie chauffée, des cristaux d'iodure de silicium accompagnés de gouttelettes liquides. En distillant plusieurs fois ce produit et en ne recueillant que les premières portions, on arrive à isoler un liquide très dense.

*Propriétés.* — Le siliciodoforme est en effet liquide à la température ordinaire ; on n'a pas déterminé son point de solidification. Il bout vers 220°. Sa densité à l'état liquide est de 3,362 à 0° et 3,314 à 20° (rapportée à l'eau à 0° et sans correction par la dilatation du verre) ; c'est l'un des liquides les plus lourds que l'on connaisse.

L'eau décompose le siliciodoforme en donnant une matière blanche qui laisse

dégager de l'hydrogène lentement avec l'eau pure, rapidement avec la potasse. Cette matière blanche est de l'anhydride siliciformique $Si^2O^3H^2$, formé d'après l'équation :

$$2SiHI^3 + 3H^2O = Si^2O^3H^2 + 6HI.$$

(Voir pour plus de détails la réaction analogue du sili-cichloroforme sur l'eau.)

L'analyse du siliciodoforme a été faite en dosant le silicium à l'état de silice, l'iode à l'état d'iodure d'argent et en mesurant l'hydrogène dégagé lorsqu'on attaque ce corps par la potasse.

Les constantes thermochimiques relatives à ce corps ne sont pas connues.

*Comparaisons.* — La constitution de l'iodoforme $CHI^3$ est tout à fait la même que celle de $SiHI^3$, mais leurs propriétés sont différentes : $SiHI^3$ distille, $CHI^3$ ne distille pas et se décompose, $SiHI^3$ est attaqué immédiatement par l'eau, l'alcool, etc., $CHI^3$ ne l'est pas.

---

## SESQUIIODURE DE SILICIUM

$Si^2I^6$.

Le sesquiiodure de silicium a été découvert par MM. Friedel et Ladenburg.

Pour le préparer, on chauffe pendant plusieurs heures à 290 ou 300° dans un matras scellé du tétraiodure de silicium avec de l'argent réduit, très divisé et bien sec. Il se forme de l'iodure d'argent et la matière prend un aspect lamelleux. La réaction qui s'effectue est la suivante :

$$2SiI^4 + 2Ag = 2AgI + Si^2I^6.$$

On traite par une petite quantité de sulfure de carbone bien sec. Le tétraiodure étant plus soluble que le sesquiiodure, se dissout le premier, de sorte qu'en réitérant plusieurs fois ce lavage, puis en reprenant à chaud en dernier lieu par une plus grande quantité de sulfure de carbone, cette dernière liqueur laisse déposer le sesquiiodure à l'état cristallisé. Pour que cette substance ne soit pas souillée d'iodure d'argent, il est bon de filtrer la solution ; mais il faut opérer autant que possible à l'abri de l'humidité.

*Propriétés.* — Le sesquiiodure de silicium est incolore ; ses cristaux se présentent sous la forme de petits prismes hexagonaux courts ou de rhomboèdres basés. Ils agissent sur la lumière polarisée convergente en montrant la croix et les anneaux des substances uniaxes.

Ce corps fond, dans le vide, vers 250°, mais en paraissant se décomposer partiellement. Il ne peut pas être distillé, ni sous la pression ordinaire, ni dans le vide. Il se sublime en partie, mais surtout se décompose en produisant du

tétraiodure et en laissant un résidu rouge orangé qui paraît être un sous-iodure.

Le sesquiiodure de silicium est soluble dans le sulfure de carbone ; 100 parties de sulfure de carbone à 19° dissolvent 19 parties de sesquiiodure ; à 27°, 26 parties.

Ce corps fume à l'air humide et se laisse attaquer par l'eau avec rapidité : lorsque l'on a soin d'opérer cette attaque avec de l'eau glacée, il se forme une matière blanche sans qu'il se dégage d'hydrogène. Cette matière répond, après dessiccation à 100°, à la formule $Si^2O^4H^2$ ; MM. Friedel et Ladenburg lui ont donné le nom d'hydrate silicioxalique, pour faire ressortir l'analogie de sa composition avec celle de l'acide oxalique $C^2O^4H^2$. Lorsque l'attaque par l'eau n'est pas faite avec précaution, surtout lorsque l'on opère avec la potasse, la décomposition du sesquiiodure s'effectue avec dégagement d'hydrogène. L'équation de la réaction est la suivante :

$$Si^2I^6 + 4H^2O = 2SiO^2 + 6HI + 2H.$$

Le brome attaque le sesquiiodure en solution dans le sulfure de carbone ; l'iode est immédiatement mis en liberté et il se forme du sesquibromure $Si^2Br^6$. Le bichlorure de mercure réagit sur le sesquiiodure de silicium, il se forme de l'iodure de mercure et du sesquichlorure de silicium.

Le zinc éthyle attaque le sesquiiodure de silicium ; le métal s'empare de l'iode et il se forme du silicium hexéthyle $Si^2(C^2H^5)^6$ et aussi du silicium éthyle ordinaire $Si(C^2H^5)^4$.

L'analyse du sesquiiodure de silicium a été faite en dosant la silice, l'iode, et aussi en mesurant la quantité d'hydrogène que dégage la potasse.

Les propriétés thermiques ne sont pas connues.

---

## SOUS-IODURE DE SILICIUM

La matière orangée qui reste comme résidu de la distillation du sesquiiodure paraît être constituée par un ou plusieurs sous-iodures. Cette matière est insoluble dans le sulfure de carbone, dans la benzine, dans le chloroforme et dans le chlorure de silicium.

Elle est attaquée par l'eau, qui la transforme en une matière grisâtre, laquelle dégage beaucoup d'hydrogène sous l'action de la potasse. Elle-même, traitée par la potasse, dégage des quantités d'hydrogène variables ; ainsi on a trouvé pour l'hydrogène dégagé par divers échantillons :

H dégagé pour 100,

0,861 0,769 2,5 2,8 1,46

Théorie pour $SiI^2$. . . . . . 0,708

— — $Si^3I^2$. . . . . . 2,95

Il paraît donc se former plusieurs sous-iodures ou des mélanges d'un sous-iodure $SiI^2$, par exemple, avec du silicium amorphe.

# COMBINAISONS DU SILICIUM AVEC L'HYDROGÈNE

On ne connaît encore que deux dérivés hydrogénés du silicium. L'un gazeux. dont la composition est exprimée par la formule $SiH^4$; l'autre solide, qui se présente sous forme d'enduits jaunes, a pour formule $(Si^2H^3)^n$.

Le premier de ces deux hydrures de silicium, le plus important du reste et qu'on connaissait seul jusqu'à ces derniers temps, est appelé simplement hydrogène silicié. Il n'y a pas besoin de chercher pour le moment une nomenclature qui le désigne plus spécialement. Nous désignerons l'autre composé sous le nom de sous-hydrure de silicium.

# HYDROGÈNE SILICIÉ

$SiH^4$.

L'hydrogène silicié gazeux est connu depuis assez longtemps; il a été découvert par MM. Buff et Wöhler, en 1857. En se servant de lames d'aluminium comme pôles positifs dans certaines décompositions électrolytiques, ces savants ont été fort étonnés de voir se dégager parfois un gaz spontanément inflammable. Ils ont reconnu que ce gaz renfermait du silicium et que celui-ci provenait des impuretés contenues dans l'aluminium.

Voici les conditions dans lesquelles il convient de se placer. On fait passer dans une dissolution de sel marin le courant électrique produit par une dizaine d'éléments Bunsen en employant comme pôle positif une lame d'aluminium riche en silicium. On recueille le gaz qui se dégage sur l'aluminium dans des éprouvettes remplies d'eau salée bouillie. Ce gaz est formé par un mélange de gaz hydrogène et d'une certaine quantité, variable, mais toujours assez faible, d'hydrogène silicié. Les deux gaz ne sont pas séparables, sauf par destruction de celui-ci; on voit donc qu'on ne peut obtenir ainsi qu'un mélange gazeux dans lequel l'hydrogène est prédominant.

On ne sait pas bien en vertu de quelle action l'hydrogène silicié se forme dans cette électrolyse. Il ne provient, d'après Buff et Wöhler, que du silicium combiné, car les paillettes de silicium cristallisé que renferme l'aluminium restent inattaquées. Il importe de remarquer du reste que l'aluminium se dissout avec dégagement d'hydrogène, quoique formant le pôle positif de la pile.

La quantité d'hydrogène silicié que renferme le mélange gazeux varie avec la teneur en silicium de l'aluminium employé et avec la température du liquide : lorsque l'on n'a pas soin d'éviter l'échauffement, le gaz dégagé ne contient presque que de l'hydrogène.

M. Wœhler a indiqué un autre mode de préparation de l'hydrogène silicié, mais qui, comme le précédent, ne fournit ce gaz que mélangé avec un excès d'hydrogène. Ce deuxième mode d'obtention est purement chimique, il consiste à décomposer un siliciure par l'acide chlorhydrique.

C'est le siliciure de magnésium qui fournit les meilleurs rendements. Pour préparer ce corps dans les conditions voulues, on mélange intimement 40 parties de chlorure de magnésium anhydre, 35 parties de fluosilicate de soude, 10 parties de chlorure de sodium fondu et 20 parties de sodium coupé en petits morceaux. On fait rougir d'avance un creuset de Hesse et l'on y projette les matières en ayant soin de recouvrir immédiatement le creuset. On donne un petit coup de feu ; la réaction s'annonce par des craquements à l'intérieur du creuset. Lorsque ce bruit a cessé et qu'il ne se dégage plus de flamme de sodium, on laisse refroidir.

Le creuset renferme une masse d'un noir gris, fondue, remplie de globules et de lamelles à l'éclat métallique et gris de fer foncé. Cette masse est constituée, d'après Wœhler, par trois substances : du silicium libre et deux siliciures de magnésium différents, l'un dégageant de l'hydrogène silicié sous l'action des acides, l'autre ne dégageant que de l'hydrogène.

La masse extraite du creuset est néanmoins employée telle qu'elle est après concassement. L'attaque par les acides a lieu avec violence et production d'une forte mousse. On immerge la matière dans un appareil à dégagement ordinaire, entièrement rempli d'eau bouillie. On fait ensuite pénétrer l'acide chlorhydrique à l'aide d'un tube à entonnoir, en ayant soin d'éviter avec soin toute rentrée d'air ; car la présence de celui-ci détermine des explosions parfois fort violentes. On recueille le gaz qui se dégage sur une cuve et dans des éprouvettes entièrement remplies d'eau bouillie. Le gaz impur, ainsi préparé, est spontanément inflammable.

MM. Friedel et Ladenburg ont fait connaître un procédé assez inattendu qui permet de préparer l'hydrogène silicié à l'état de pureté.

On transforme le silici-chloroforme $SiHCl^3$ en éther siliciformique tribasique $SiH(OC^2H^5)^3$. Si l'on additionne celui-ci de quelques morceaux de sodium métallique, on voit tout d'abord se produire un léger dégagement d'hydrogène qui provient probablement de l'humidité apportée par le sodium. Si ensuite on chauffe doucement, on provoque un nouveau dégagement gazeux qui est de l'hydrogène silicié pur. Dans l'appareil on retrouve un liquide et le sodium métallique intact, sauf quelques points qui sont recouverts du léger enduit noir formé probablement par du silicium réduit. Le liquide est du silicate d'éthyle pur, passant tout entier à la distillation entre 165 et 169°.

Donc, en définitive, l'éther siliciformique tribasique s'est dédoublé en éther

silicique tétrabasique et en hydrogène silicié. Quant au sodium, il paraît ne pas entrer directement en réaction et n'agir que comme cause déterminante; l'équation suivante traduit en formule le dédoublement qui s'est accompli :

$$4SiH(OC^2H^5)^3 = SiH^4 + 3Si(OC^2H^5)^4.$$

Si on pèse le silicate d'éthyle formé par la décomposition d'un poids déterminé d'éther siliciformique tribasique, on trouve rigoureusement la quantité qui doit théoriquement s'être faite. On retrouve aussi exactement le poids du sodium introduit.

La raison d'être et le processus de cette curieuse réaction sont encore absolument inexpliqués. Il est probable que l'état final doit être plus stable que l'état initial, et par conséquent que la réaction doit être exothermique, mais on ne peut pas même le certifier, l'une des données nécessaires, la chaleur de formation de l'éther siliciformique tribasique n'étant pas connue. On n'a pas essayé si l'action prolongée de la chaleur seule provoquerait la transformation. La mousse de platine est inactive, on peut distiller l'éther siliciformique en sa présence sans qu'il subisse d'altération.

## PROPRIÉTÉS

L'hydrogène silicié pur est un gaz incolore. Il est insoluble dans l'eau privée d'air et inattaquable par elle à la température ordinaire. Il est liquéfiable sous l'action de la pression. Son point critique est situé vers zéro ; voici en effet le tableau des expériences de M. Ogier, qui donne les températures et les pressions correspondantes nécessaires à sa liquéfaction :

| Température. | La liquéfaction s'opère à |
|---|---|
| — 11° | 50 atmosphères. |
| — 5° | 70 — |
| — 1° | 100 — |
| au-dessus de 0° | plus de liquéfaction. |

Lorsque l'on opère au-dessus de zéro, on est obligé, pour constater la liquéfaction, de recourir à la détente; le froid qui en résulte condense le gaz en un brouillard épais avec un ruissellement de liquide le long des parois du tube.

La chaleur décompose l'hydrogène silicié en ses éléments, c'est-à-dire en silicium amorphe et hydrogène; le volume de celui-ci est double de celui du gaz primitif; théoriquement et expérimentalement, ce fait permet de suivre et d'apprécier facilement la grandeur de la décomposition. C'est à 400° seulement que cette décomposition commence, fait à remarquer, car il montre que le gaz silicié résiste à peu près autant que le gaz carboné correspondant ; mais ce par quoi il s'éloigne de celui-ci, c'est par la simplicité de sa scission en ses éléments. M. Ogier, en opérant à basse température, a en vain cherché à obtenir un autre mode de décomposition : c'est toujours et directement en ses éléments que le gaz silicié se résout. On sait que l'action de la chaleur sur le gaz des marais est absolument différente, à basse température elle ne donne naissance qu'à des hydrocarbures.

Une série d'étincelles électriques éclatant dans une atmosphère d'hydrogène

silicié le décompose totalement et directement en ses éléments. Le volume gazeux double exactement, et par conséquent il ne se forme pas d'hydrures intermédiaires.

L'effluve électrique à haute tension a conduit M. Ogier à des résultats très intéressants : l'hydrogène silicié, soumis à l'action des décharges obscures dans les tubes à effluves de M. Berthelot, se détruit en se condensant sur les parois du tube sous forme d'un enduit jaune; en même temps il y a mise en liberté d'hydrogène. La matière solide est un sous-hydrure de silicium $(Si^2H^3)^n$.

Lorsqu'au lieu de soumettre à l'action destructive de l'effluve l'hydrogène silicié seul, on l'additionne de gaz azote, la décomposition est en gros la même que précédemment, mais l'hydrogène dégagé est accompagné d'une très minime quantité d'ammoniaque, et de plus, le produit solide condensé a fixé une certaine dose d'azote que l'on peut mettre en évidence en le dégageant à l'état d'ammoniaque par l'action de la potasse fondante.

L'hydrogène silicié pur brûle avec une flamme très éclairante et formation soit de flocons entièrement blancs de silice, lorsque l'oxygène est en excès, soit d'un mélange de silice et de silicium, lorsque le gaz comburant fait défaut. En particulier, lorsque le gaz silicié est contenu dans une éprouvette, il se dépose sur les parois de celle-ci du silicium brun et amorphe. On peut également obtenir des taches de silicium en écrasant une flamme d'hydrogène silicié contre une plaque de porcelaine froide. Ces taches varient en couleur du jaune brunâtre au brun chocolat.

L'hydrogène silicié pur n'est pas spontanément inflammable à la température et sous la pression ordinaires, mais il suffit d'une légère élévation de température ou d'une diminution de pression pour lui donner cette aptitude. Ainsi, lorsqu'on le dégage sur le mercure et qu'on approche de l'endroit où viennent crever les bulles une lame de couteau chauffée, il se produit à chaque bulle une vive détonation et, si les bulles se succèdent assez rapidement, l'échauffement du mercure produit par la combustion des premières est suffisant pour allumer les bulles suivantes.

Quant à l'inflammation par simple diminution de la pression du gaz, on peut la réaliser en opérant comme il suit : on place le gaz silicié dans une éprouvette sur le mercure de manière à ce que le mercure intérieur reste soulevé de 10 à 12 centimètres au-dessus du niveau extérieur; si l'on fait alors pénétrer une petite quantité d'air, il y a inflammation spontanée et explosion.

On a indiqué cette aptitude qu'a l'hydrogène silicié de prendre feu avec l'air sous pression réduite comme cause de la propriété des gaz impurs, préparés par les méthodes de Woehler, d'être spontanément inflammables : ces gaz renfermant toujours un grand excès d'hydrogène, sont tels que le gaz silicié ne se présente à l'air qu'avec une pression propre assez faible.

On voit, du reste, que ces particularités d'inflammation sont tout à fait analogues à celles que présente l'hydrogène phosphoré gazeux $PH^3$ ; elles s'éloignent au contraire notablement des propriétés du formène $CH^4$. Les grandeurs relatives des chaleurs de combustion expliquent ce rapprochement et cette divergence.

Le gaz silicié, préparé à l'état spontanément inflammable, lorsque les bulles se succèdent lentement, permet de réaliser l'expérience des couronnes gazeuses qui montent dans l'air en tourbillonnant sur elles-mêmes.

L'action du soufre sur l'hydrogène silicié n'a pas été étudiée.

Le chlore agit facilement et enflamme le gaz silicié avec plus de facilité encore que ne le fait l'oxygène. Il se forme de l'acide chlorhydrique et du tétrachlorure de silicium $SiCl^4$.

Le brome forme du tétrabromure de silicium $SiBr^4$, probablement du silicibroforme $SiHBr^3$, et un composé solide assez mal défini.

L'iode produit du tétraiodure de silicium $SiI^4$ et du silici-iodoforme $SiHI^3$.

Le protochlorure de phosphore et les perchlorures de phosphore, d'antimoine et d'étain attaquent avec facilité l'hydrogène silicié ; ils le transforment en tétrachlorure de silicium.

Les acides sulfurique et chlorhydrique étendus sont sans action sur le gaz silicié. L'action de l'acide azotique n'est mentionnée nulle part.

La potasse en solution aqueuse décompose entièrement l'hydrogène silicié avec mise en liberté d'hydrogène; le volume gazeux après réaction est quadruple du volume du gaz primitif. Il est aisé de se rendre compte de ce fait en exprimant la réaction par l'équation suivante :

$$\underbrace{SiH^4}_{2\ vol.} + 4KHO = SiOK^4 + \underbrace{H^8}_{8\ vol.}$$

Il y a quatre atomes d'hydrogène qui viennent du gaz silicié, et quatre qui viennent de la potasse hydratée. Cette réaction est constamment mise en usage pour le dosage des mélanges gazeux renfermant de l'hydrogène silicié ou pour la vérification de sa pureté; lorsque le gaz est bien pur, son volume quadruple exactement.

Les autres alcalis, la baryte notamment, décomposent aussi l'hydrogène silicié.

L'action des métaux eux-mêmes n'a pas été étudiée.

Wœhler a fait réagir le gaz silicié sur diverses solutions de sels métalliques. Avec le sulfate de cuivre, il se forme un précipité rouge de cuivre foncé qui est un siliciure de cuivre.

Avec le nitrate d'argent il se forme une substance noire qui est probablement un siliciure d'argent, mais il y a en même temps réduction d'argent métallique.

Le chlorure de palladium donne du palladium noirâtre exempt de silicium.

Les solutions d'acétate de plomb et de chlorure de platine ne sont pas altérées.

## PROPRIÉTÉS THERMOCHIMIQUES.

C'est à M. Ogier que l'on doit la connaissance des propriétés thermochimiques de l'hydrogène silicié. Il a déterminé expérimentalement la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète de ce corps, c'est-à-dire celle qui correspond à :

$$\underset{Gaz.}{SiH^4} + \underset{Gaz.}{O^4} = \underset{Solide.}{SiO^2} + \underset{Liquide.}{2H^2O.}$$

M. Ogier s'est servi de la chambre à combustion ordinaire, telle qu'elle est décrite dans la mécanique chimique de Berthelot. L'opération est assez délicate à conduire;

il faut en effet faire arriver l'oxygène suffisamment vite pour qu'il ne se dépose pas de silicium réduit, et pourtant un courant trop rapide déterminerait une volatilisation d'eau trop considérable ; la silice solide qui se dépose obstrue souvent le tube d'arrivée du gaz et nécessite une agitation constante.

On trouve, avec une approximation égale à $\frac{1}{65}$, que :

$$Si\,H^4 = 32^{gr} \text{ dégage en brûlant } 324^{Cal},5,$$

à l'aide de ce nombre et en s'appuyant sur la chaleur de formation de la silice, on peut calculer la chaleur de formation de l'hydrogène silicié.

On trouve que :

$$\underset{\text{crist.}}{Si} + H^4 \text{ dégage } 24^{Cal},8$$

A partir du silicium amorphe on aurait $8^{Cal},1$ en plus, soit : $32^{Cal},9$.

L'erreur possible sur ces nombres est bien plus forte que celle relative à la chaleur de combustion, car il y rentre plusieurs données influentes, entre autres la chaleur de combustion du silicium, quantité difficile à déterminer exactement.

En tous cas on voit que la grandeur de cette chaleur de formation est assez forte. Aussi le composé possède-t-il une stabilité assez grande.

*Comparaisons.* — Au point de vue de la constitution, le gaz des marais $CH^4$ ournit un terme de ressemblance complète avec l'hydrogène silicié. La tétratomicité du carbone et celle du silicium rendent nécessaire dans les deux cas la similitude des composés ; mais les propriétés et les réactions ne se ressemblent pas. Ainsi, pour ne citer que les cas les plus importants, l'action de la chaleur sépare le gaz silicié directement en ses éléments ; au contraire, avec le gaz $CH^4$ elle ne fournit que des hydrocarbures de condensation. L'action des étincelles électriques produit une décomposition simple dans $SiH^4$ et complexe dans $CH^4$. L'action de l'effluve donne dans les deux cas des produits condensés, mais les corps formés n'ont aucune analogie. L'action de l'oxygène n'a lieu qu'au rouge sur $CH^4$, au contraire elle est si facile sur $SiH^4$ qu'il y a souvent inflammation spontanée. Les alcalis sans action sur $CH^4$ détruisent immédiatement $SiH^4$. Les dissolutions métalliques sans action sur $CH^4$ oxydent $SiH^4$. On voit qu'il y a divergence complète entre les propriétés de ces deux corps.

C'est à l'hydrogène phosphoré gazeux $PH^3$ et l'hydrogène arsénié $AsH^3$ que le gaz silicié ressemble le plus ; ces corps jouissent des mêmes propriétés et agissent avec des énergies tout à fait semblables.

# SOUS-HYDRURE DE SILICIUM

$(Si^2H^3)^n$

Le second composé d'hydrogène et de silicium a été découvert par M. J. Ogier. Il prend naissance dans la décomposition de l'hydrogène silicié gazeux, par l'effluve électrique ; c'est le seul moyen que l'on connaisse pour le préparer.

Voici comment M. Ogier a opéré pour l'obtenir et pour établir sa composition. Il s'est servi des appareils à effluve dont fait usage et qu'a décrits M. Berthelot, lesquels permettent de mesurer avec précision les gaz introduits et les gaz restants. Il a constaté ainsi que, soumis à l'action de l'effluve, l'hydrogène silicié se détruit en formant un enduit jaune sur les parois du tube ; en même temps, le gaz introduit augmente de volume, mais seulement d'une quantité telle que les rapports du volume initial au volume final ont été en moyenne égaux à $\frac{1}{1,25}$.

Le gaz retrouvé est de l'hydrogène pur. Or, on sait que si la séparation de l'hydrogène et du silicium avait été totale, le volume gazeux aurait doublé ; puisqu'il a augmenté d'un quart seulement, il est donc resté une certaine dose d'hydrogène à l'état combiné dans l'enduit jaune solide. On peut facilement, à l'aide du rapport ci-dessus, calculer cette quantité, et l'on trouve ainsi pour l'enduit jaune la formule :

$$SiH^{1,5} \text{ ou } (Si^2H^3)^n.$$

Ce composé est insoluble dans l'eau et dans tous les liquides neutres essayés, alcool, éther, benzine, chloroforme, chlorure de silicium et silici-chloroforme.

Chauffé avec précaution dans une atmosphère d'hydrogène ou d'azote, ce sous-hydrure se détruit en donnant du silicium et de l'hydrogène silicié gazeux, ainsi que le prouve la combustion du gaz avec dépôt de silice et son inflammation spontanée à l'air. Si l'on chauffe à une température trop élevée, on n'obtient que de l'hydrogène et du silicium.

Chauffé modérément au contact de l'air, le sous-hydrure s'enflamme et brûle en projetant de petites étincelles. L'inflammation est même si aisée qu'on peut la produire en frottant la substance avec un corps dur, lorsqu'on essaye par exemple de la détacher des tubes où elle est fixée à l'aide d'une lame de couteau.

Projeté dans le chlore, ce composé s'enflamme spontanément.

L'eau ne paraît pas exercer d'action sur ce corps.

La potasse en solution à froid le dissout avec dégagement d'hydrogène.

*Comparaisons.* — Ce sous-hydrure de silicium ne paraît avoir d'analogie avec aucun des nombreux carbures d'hydrogène.

Parmi ceux de même formule, le premier le crotonylène $C^4H^6$ est gazeux ; il est

déjà beaucoup moins actif que $(Si^2H^3)^n$, il ne se forme que dans des réactions spéciales ; ceux solides ou liquides présentent contrairement à $(Si^2H^3)^n$ une grande stabilité, une grande difficulté d'inflammation ; leurs réactions sont tout autres avec le chlore, avec la potasse ; ils n'offrent enfin aucun point de ressemblance.

On trouve encore ici un terme d'analogie très marquée dans le composé phosphoré correspondant, c'est-à-dire le sous-hydrure de phosphore. Les formules sont différentes, mais les genres de réactions et les énergies sont tout à fait comparables.

# COMBINAISONS TERNAIRES DE SILICIUM, D'OXYGÈNE ET D'HYDROGÈNE

Indépendamment des hydrates siliciques, qui constituent naturellement des composés ternaires contenant à la fois du silicium, de l'oxygène et de l'hydrogène, on connaît quelques autres composés qui ne se rattachent pas d'une façon directe à la silice, qui possèdent des constitutions autres, et des fonctions spéciales : tels sont les corps connus sous les noms d'*anhydride siliciformique*, d'*hydrate silicioxalique* et de *silicone*.

## ANHYDRIDE SILICIFORMIQUE

$Si^2O^3H^2$.

Ce corps a été obtenu en premier lieu mais à l'état impur par MM. Buff et Wœhler, qui ont indiqué un certain nombre de ses propriétés ; sa composition véritable, sa constitution et ses fonctions n'ont été établies que plus tard par MM. Friedel et Ladenburg.

Il prend naissance lorsqu'on décompose le silici-chloroforme ou le siliciodoforme par l'eau froide. Comme il se détruit avec facilité en donnant naissance à de la silice, il faut opérer avec quelques précautions.

On distille lentement du silici-chloroforme dans de l'eau refroidie à zéro degré, en ayant soin de terminer le tube abducteur de la vapeur par un entonnoir afin d'éviter son obstruction par le dépôt du produit solide qui prend naissance.

Ce produit solide, blanc, est séparé rapidement de la liqueur à l'aide d'une filtration, puis lavé à l'eau glacée, exprimé entre des feuilles de papier-filtre, enfin séché dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

La réaction qui lui donne naissance est la suivante :

$$2SiCl^3H + 3H^2O = Si^2O^3H^2 + 6HCl,$$

et sa constitution est exprimée par la formule développée :

$$\begin{array}{ccc} & H & & H & \\ & | & & | & \\ O = & Si & -O- & Si & = O. \end{array}$$

On voit qu'elle représente celle que posséderait l'anhydride formique si ce corps était connu, avec remplacement des deux atomes de carbone par deux atomes de silicium.

Il faut remarquer que c'est la matière séchée qui possède cette composition ; mais rien ne dit que l'hydrate $SiO^2H^2$, c'est-à-dire le terme correspondant à l'acide formique lui-même, ne constitue pas la matière directement précipitée par l'eau.

L'*anhydride siliciformique* constitue une poudre blanche, ressemblant à de la silice. Lorsqu'il a été séché dans le vide à froid, il possède une certaine stabilité et peut être chauffé à 150° sans décomposition. Mais à l'état humide, ou hydraté, tel qu'on le précipite lors de sa préparation, il se détruit avec la plus grande facilité.

C'est ainsi que lorsqu'on le laisse en contact avec de l'eau à la température ordinaire, il dégage constamment de l'hydrogène en se transformant en silice d'après l'équation :

$$Si^2O^3H^2 + H^2O = 2SiO^2 + H^4.$$

La quantité d'hydrogène dégagée est double de celle que contenait le corps lui-même.

Cette destruction avec dégagement d'hydrogène, qui est lente avec l'eau à la température ordinaire, est très rapide et se produit avec effervescence sous l'action des bases alcalines ou de leurs carbonates ; elle peut servir aisément, lorsqu'on mesure l'hydrogène dégagé, à constater la pureté du produit.

Les acides sont sans action sur lui, même l'acide nitrique concentré ; l'acide fluorhydrique seul l'attaque et le dissout avec dégagement d'hydrogène.

Lorsqu'il est chauffé à l'air, il s'enflamme spontanément, brûle en lançant des étincelles et en répandant une lumière phosphorescente. Il reste comme résidu de la silice plus ou moins colorée au brun par du silicium réduit. Dans l'oxygène, l'action est encore plus vive et s'effectue avec une lumière éclatante.

Lorsqu'on chauffe le corps à l'abri de l'air, il se détruit avec dégagement d'hydrogène silicié et d'hydrogène.

L'anhydride siliciformique paraît être un peu soluble dans l'eau, ou, au moins, au moment de sa préparation, dans la liqueur qui est produite. En effet, cette liqueur, après filtration, dégage des bulles d'hydrogène pendant un certain temps, surtout sous l'influence des bases.

Cette liqueur possède des propriétés réductrices très énergiques.

Elle décolore instantanément le permanganate de potasse.

Elle précipite l'or du chlorure d'or et le palladium, à l'état de poudre noire, du chlorure de palladium.

Elle réduit des persels de cuivre à l'état de sous-sel.

Elle précipite le soufre, le sélénium et le tellure des solutions aqueuses des acides sulfureux, sélénieux et tellureux.

Elle transforme le bichlorure de mercure en protochlorure précipité.

Cependant elle est sans action sur l'acide chromique (?) (Wœhler), sur l'indigo et sur les solutions platiniques.

## HYDRATE SILICIOXALIQUE

$Si^2O^4H^2$.

Ce corps a été découvert et étudié par MM. Friedel et Ladenburg.

Il prend naissance lorsqu'on traite le sesquiiodure, le sesquibromure ou le sesquichlorure de silicium par de l'eau glacée.

Il se précipite dans ces conditions une matière blanche, qu'on lave à l'eau glacée, qu'on sèche dans le vide sec à la température ordinaire, puis à 100°. Elle répond alors à la formule $Si^2O^4H^2$.

Sa formation peut être représentée par deux actions successives. D'abord l'action de l'eau donne :

$$Si^2Cl^6 + 6(H^2O) = Si^2(OH)^6 + 6HCl,$$

puis l'hydrate $Si^2(OH)^6$ perd 2 molécules d'eau et se transforme en $Si^2O^4H^2$ ; la constitution de ce dernier est représentée par :

$$\begin{array}{c} O = Si - Si = O \\ \quad\ | \qquad | \\ \quad OH \quad OH \end{array}$$

et correspond à celle de l'acide oxalique avec remplacement du carbone par le silicium.

Ce corps ne possède pas de propriétés acides ; il est décomposé par les bases avec dégagement d'hydrogène.

Il jouit de propriétés réductrices : il réduit le permanganate de potasse et l'acide chromique ; ce dernier avec difficulté. Il est sans action sur le chlorure d'or et sur l'acide sélénieux.

## SILICONE

$Si^4O^5H^4$ ou $Si^6O^4H^6$ (?).

Ce composé, qui a été décrit par Wœhler, est encore mal connu et mal défini. Son étude demande à être reprise pour être tirée au clair.

La silicone est le produit qui se forme lorsqu'on décompose le siliciure de calcium

par l'acide chlorhydrique. On concasse le siliciure ou on le fait déliter par l'action de l'eau. On le traite ensuite par l'acide chlorhydrique concentré en ayant soin de refroidir le vase avec de l'eau froide. Il se dégage de l'hydrogène.

On laisse l'action s'achever dans un endroit obscur, en agitant fréquemment jusqu'à ce que tout dégagement de gaz ait cessé. On étend ensuite la liqueur jaune d'une dizaine de fois son volume d'eau. On filtre à l'abri de la lumière; on presse la matière entre des doubles de papier-filtre et finalement on dessèche dans le vide sec à la température ordinaire, en ayant soin toujours d'éviter les rayons lumineux.

La silicone ainsi obtenue est une matière colorée en jaune orangé foncé; elle est formée par de petites lamelles transparentes qui constituent probablement une pseudomorphose du siliciure de calcium.

Elle est insoluble dans l'eau, l'alcool, le sulfure de carbone, le chlorure de phosphore et le chlorure de silicium.

Chauffée à l'air, elle fonce en couleur, finit par s'enflammer et brûle alors en lançant des étincelles. Elle laisse comme résidu de la silice colorée en brun par du silicium. Cette destruction de la silicone commence déjà à 110° même au sein de l'eau. Chauffée à 190° avec de l'eau, et en tubes scellés, elle se transforme rapidement en silice et hydrogène.

L'action de la lumière sur la silicone est assez particulière : en effet, on peut dans l'obscurité, la conserver sans altération même à l'état humide. Au contraire elle blanchit à la lumière et dégage rapidement de l'hydrogène. Au bout de quelques heures la matière est devenue complètement blanche.

La silicone n'est attaquée ni par le chlore, ni par les acides même à chaud, sauf par l'acide fluorhydrique, qui la dissout.

L'action des alcalis est au contraire facile et rapide; la matière est transformée en silice avec un vif dégagement d'hydrogène.

La silicone est douée d'une action réductrice très prononcée. Elle noircit dans les solutions cuivriques et argentiques. Elle brunit dans le chlorure d'or. Elle précipite à l'état métallique le plomb d'une solution d'hydrate plombique dans la soude caustique.

Wœhler indique les proportions centésimales suivantes comme représentant la composition de la silicone :

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Silicium. . . . | 67,13 | 67,78 | 68,48 | 68,27 | 70,75 | 70,64 |
| Hydrogène. . . | 2,48 | 2,55 | 2,39 | | | |
| Oxygène . . . . | 30,39 | 29,67 | 29,13 | | | |

Les premières conduisent à la formule $Si^4O^5H^4$, les deux dernières à la formule $Si^6O^4H^6$. Mais il est bien évident que les matières obtenues étaient des mélanges.

Wœhler donne le nom de *leucone* à la matière blanche qui résulte de l'action de la lumière sur la silicone. Cette matière possède les propriétés de l'anhydride siliciformique, auquel elle doit très probablement être identifiée.

# DÉRIVÉS ORGANIQUES DU SILICIUM

On peut, pour présenter l'étude des nombreux dérivés organosiliciques, profiter de leur division naturelle en deux grandes classes.

L'une comprend les combinaisons du silicium avec les radicaux hydrocarbonés; de nombreux dérivés de transformations, lesquels présentent un intérêt tout particulier, se rattachent à cette catégorie. L'autre comprend les combinaisons de la silice avec les alcools.

Certains corps enfin sont intermédiaires et se rattachent à la fois aux deux classes.

On présentera d'abord ici l'étude des composés purement hydrocarbonés du silicium; puis celle des corps qu'on en dérive; puis celle des éthers siliciques; en dernier lieu celle de quelques corps jouissant de fonctions spéciales.

## SILICIUM ET RADICAUX HYDROCARBONÉS

Tous les composés hydrocarbonés du silicium étudiés jusqu'à présent appartiennent, sauf une exception, au type

$$Si X^4,$$

dans lequel $X^4$ représente 4 radicaux hydrocarbonés monoatomiques qui peuvent être identiques ou différents entre eux.

Le composé qui ne dérive pas de ce type contient deux atomes de silicium, lesquels jouent toujours le rôle d'élément tétratomique en se saturant réciproquement pour une de leurs atomicités. Ce composé appartient au même type de formule que les sesquichlorures, sesquibromures et sesquiiodure de silicium ou, si l'on préfère, que les corps de la série éthylique du carbone. La formule développée suivante montre bien que le silicium y joue toujours le rôle d'élément tétratomique :

$$Si^2 X^6 = \begin{matrix} Si X^3 \\ | \\ Si X^3 \end{matrix}$$

On étudiera d'abord tous les composés dérivant du type $Si X^4$.

# SILICIUM TÉTRAMÉTHYLE

$Si(CH^3)^4$

Ce composé, qu'on appelle le plus souvent simplement *silicium méthyle*, a été découvert par MM. Friedel et Crafts. Ces savants le désignent aussi sous le nom d'*hydrure de silicopentyle*. En effet, sa formule $Si(CH^3)^4 = SiC^4H^{12}$ montre qu'on peut le considérer comme un hydrure de pentyle $C^5H^{12}$ dans lequel un atome de carbone serait remplacé par un atome de silicium.

On prépare le silicium méthyle en faisant réagir le tétrachlorure de silicium sur le mercure méthyle ou sur le zinc méthyle.

La réaction se passe suivant l'équation :

$$SiCl^4 + 2\,Zn(CH^3)^2 = Si(CH^3)^4 + 2\,ZnCl^2.$$

Lorsqu'on veut employer le mercure méthyle, il faut chauffer en tubes scellés entre 180-200°, pendant assez longtemps, le mélange de ce corps et de chlorure de silicium. Au bout d'une journée de chauffe la réaction n'est pas encore complète et l'on trouve à l'intérieur des tubes des lamelles cristallines constituées par le chlorure de mercure méthyle $CH^3—Hg—Cl$.

A l'ouverture des tubes on constate une certaine pression, due à la production de gaz (probablement du diméthyle). On traite le contenu des tubes par une solution aqueuse de potasse destinée à détruire le chlorure de silicium s'il en reste, et l'on sépare par distillation le silicium méthyle, corps très volatil, du mercure méthyle inaltéré.

Lorsque l'on emploie le zinc méthyle, la réaction s'accomplit avec plus de rapidité; après une chauffe d'une dizaine d'heures à 200°, elle est sensiblement complète. Il s'est formé du chlorure de zinc en poudre blanche, et une certaine quantité de gaz formant pression à l'intérieur du tube. Pour isoler le produit cherché, on distille tel quel le contenu des tubes; on traite par une lessive de potasse les matières qui se sont condensées dans le récipient et l'on distille finalement en recueillant ce qui passe aux environs de 30°.

Pour réussir cette opération, il importe d'employer les matières premières en proportions équivalentes, c'est-à-dire une molécule $SiCl^4$ pour 2 molécules de zinc méthyle. Il importe aussi, afin d'éviter les pertes d'un composé aussi volatil que le silicium méthyle, de refroidir avec de la glace les tubes avant de les ouvrir; si l'on ne prend pas cette précaution, les gaz qui se dégagent à ce moment en entraînent de grandes quantités.

## PROPRIÉTÉS.

Le silicium tétraméthyle $Si(CH^3)^4$ est un liquide très volatil, bouillant à 30-31°. Sa densité de vapeurs a été trouvée égale à 3,058 ; la théorie indique 3,045.

Le silicium méthyle est insoluble dans l'eau. Il brûle à l'air, lorsqu'on l'enflamme, avec une flamme éclairante qui répand des fumées blanches de silice. Le silicium méthyle est un composé très stable qui oppose aux diverses actions chimiques une grande résistance. Ainsi l'on a vu lors de sa préparation que ni l'eau ni la potasse aqueuse ne l'attaquent. L'acide azotique fumant même éprouve une grande difficulté à l'oxyder complètement; un mélange de ces deux corps chauffés en tubes scellés pendant deux jours est très incomplètement oxydé.

*Analyses.* — L'analyse du silicium méthyle comprend naturellement deux opérations. D'une part, dosage du carbone et de l'hydrogène par les procédés ordinaires de l'analyse organique; d'autre part, dosage du silicium à l'état de silice. Cette dernière partie a été réalisée en chauffant en tubes scellés, pendant quarante heures, entre 250 et 300°, le silicium méthyle avec de l'acide azotique fumant. On reprend le résidu desséché par la potasse; on évapore avec un excès d'acide azotique; on reprend par l'eau et, finalement, on recueille la silice sur le filtre.

Les résultats trouvés pour la silice ont été un peu faibles, en raison, évidemment, de la difficulté d'une attaque complète; on a trouvé :

$$Si = 29{,}85 \text{ ; théorie, } 31{,}81.$$

*Comparaisons.* — Le silicium méthyle présente, comme on voit, une passivité que l'on trouve rarement dans les dérivés organo-métalliques ordinaires; il se comporte en réalité comme un véritable hydrocarbure; voir à cet égard les considérations développées à propos du silicium tétréthyle. On connaît le dérivé carboné $C(CH^3)^4$ correspondant au silicium tétraméthyle $Si(CH^3)^4$.

---

# SILICIUM TÉTRETHYLE

$Si(C^2H^5)^4$.

Ce corps étant le plus important des deux dérivés éthylés du silicium, est le plus souvent appelé simplement *siliciuméthyle*. MM. Friedel et Crafts, qui l'ont découvert, lui donnent aussi le nom d'*hydrure de siliconyle*. On peut en effet considérer ce composé $Si(C^2H^5)^4 = SiC^8H^{20}$ comme dérivant de l'hydrure de nonyle $C^9H^{20}$ par substitution d'un atome de silicium à un atome de carbone. Pour préparer le silicium éthyle on fait réagir le tétrachlorure de silicium sur le zinc éthyle. Ces deux corps sont sans action l'un sur l'autre à froid; mais chauffés ensemble dans des tubes scellés dans des proportions telles qu'il y ait assez de chlore pour former du chlorure de zinc avec tout le métal du zincéthyle employé, ils commencent à s'attaquer à 140°. Après une chauffe de trois heures à 160°, la réaction est complète.

Une pression assez forte existe à l'intérieur des tubes, et lorsqu'on les ouvre on voit se dégager une quantité considérable de gaz purement hydrocarbonés (éthylène et surtout hydrure d'éthyle). Dans le tube il reste un liquide et un mélange solide de chlorure de zinc et de zinc métallique. La mise à nu de ce dernier explique la production des hydrocarbures. Lorsque l'on soumet le liquide à la distillation, on recueille d'abord l'excès inaltéré du chlorure de silicium employé, puis le silicium éthyle vers 150°. Pour purifier complètement ce corps on le traite par la potasse aqueuse, afin de détruire les traces de chlorure entraînées, et l'on rectifie à point fixe.

## PROPRIÉTÉS.

Le silicium éthyle Si $(C^2H^5)^4$ est un liquide incolore, doué d'une odeur faible et qui rappelle un peu celle de certains hydrocarbures.

Il bout à 152°,5.

Sa densité à l'état liquide est égale à 0,7657, à 22°,5 d'après MM. Friedel et Crafts; à 0,8341 d'après M. Ladenburg.

Sa densité de vapeur est égale à 5,14; théorie, 4,986. Le silicium éthyle n'est pas soluble dans l'eau ni dans l'acide sulfurique concentré.

Il brûle à l'air, lorsqu'on l'enflamme, avec une flamme éclairante en répandant des fumées blanches de silice. C'est un composé très stable; il est inattaquable par l'eau, par la potasse aqueuse; inattaquable par l'acide azotique ordinaire et par l'acide sulfurique concentré. L'acide azotique fumant à 200° finit par l'oxyder complètement, mais après plusieurs heures de chauffe.

Le mode d'action des corps halogènes présente le plus haut intérêt; au lieu d'agir comme ils le font d'ordinaire avec les dérivés organo-métalliques, ils agissent comme sur un hydrocarbure quelconque. Ainsi, lorsqu'on fait passer du chlore dans du silicium éthyle, on observe, dès la température ordinaire, un dégagement d'acide chlorhydrique, et en même temps le chlore vient se substituer atome par atome à l'hydrogène arraché; on peut isoler les deux dérivés $SiC^8H^{19}Cl$ et $SiC^8H^{18}Cl^2$, qui seront étudiés plus loin. Il ne se forme pas de chlorure d'éthyle.

Avec le brome, la réaction est semblable mais plus difficile à effectuer; pour que l'attaque ait lieu il faut chauffer à 140°, il se forme de l'acide bromhydrique et le dérivé monobromé $SiC^8H^{19}Br$; il ne se forme pas de bromure d'éthyle.

Avec l'iode, la réaction est encore plus difficile; après douze heures de chauffe à 180°, l'iode et le silicium éthyle avaient très peu réagi; néanmoins, on a pu constater qu'il s'était formé de l'acide iodhydrique et pas d'iodure d'éthyle.

On aurait pu penser que dans la préparation du silicium éthyle se serait formée une certaine quantité de composés éthylochlorés intermédiaires entre ce corps et le tétrachlorure de silicium, par exemple $SiCl(C^2H^5)^3$; il a été néanmoins impossible d'en constater la présence. Le silicium éthyle et le chlorure de silicium ne sont pas aptes non plus à réagir l'un sur l'autre pour donner ces composés intermédiaires. Après quinze heures de chauffe on peut les retrouver tous deux inaltérés.

*Comparaisons.* — On voit par toutes les propriétés citées que le silicium tétréthyle oppose à l'action des divers agents chimiques une résistance tout à

fait en dehors du mode d'action ordinaire des composés organo-métalliques. Ces composés sont presque tous très actifs, ils s'oxydent, se laissent attaquer, se transforment avec facilité. Au contraire le silicium éthyle ne se laisse oxyder qu'avec la plus grande difficulté; ne se laisse attaquer ou transformer que par les agents les plus violents.

Son mode d'action rappelle en un mot, absolument, le mode d'action des hydrocarbures saturés.

Le silicium dans ce composé ne manifeste aucune des affinités qu'il montre dans ses dérivés ordinaires. Il semble qu'il ne joue plus de rôle, qu'il soit dissimulé, perdu dans les groupes hydrocarbonés qui l'entourent, ou bien que ces groupes influent sur ses propriétés pour les rapprocher de celles du carbone. Il serait de la plus haute importance que l'on détermine la chaleur de formation de ce composé; elle expliquerait peut-être ces aptitudes particulières. Quoi qu'il en soit, la ressemblance du silicium éthyle et des hydrocarbures ressort nettement des faits expérimentaux cités ; le mode d'action des corps halogènes est en particulier bien frappant.

Le brome agissant sur un dérivé organo-métallique quelconque, le stanno-tétréthyle par exemple, donne du bromure d'éthyle et fixe du brome sur l'étain, à la place du radical éthyle, d'après l'équation

$$Sn(C^2H^5)^4 + Br^2 = Sn(C^2H^5)^3 Br + C^2H^5Br.$$

Au contraire, le silicium éthyle ne donne pas de bromure d'éthyle, mais de l'acide bromhydrique; il n'y a pas perte de radical éthyle, mais d'hydrogène; le brome va se fixer, non pas sur le silicium, mais sur le charbon, où il jouera un rôle analogue aux dérivés bromés des hydrocarbures; la réaction s'effectue suivant l'équation

$$Si(C^2H^5)^4 + Br^2 = HBr + Si(C^2H^5)^3(C^2H^4Br).$$

Un hydrocarbure aurait agi d'une façon tout à fait analogue.

*Analyse.* — L'analyse du silicium éthyle comprend naturellement deux parties. Dans l'une, on dose le carbone et l'hydrogène par les procédés ordinaires des analyses organiques. Dans l'autre, on dose le silicium à l'état de silice. Pour effectuer l'oxydation, on peut employer soit l'acide azotique fumant, soit le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique; dans les deux cas, il est nécessaire de chauffer en tubes scellés à 180-200° pendant quelques heures. Le reste du dosage se fait comme pour le silicium méthyle.

---

## SILICIUMS ÉTHYLE-MÉTHYLE

Il doit exister trois termes intermédiaires entre le silicium éthyle et le silicium méthyle, renfermant à la fois les radicaux éthyle et méthyle.

MM. Freidel et Craffts ont obtenu l'un d'eux, le silicium méthyltriéthyle,

$$Si(CH^3)(C^2H^5)^3.$$

Pour le préparer on fait un mélange de zinc éthyle et de zinc méthyle et on les chauffe à 200° avec du chlorure de silicium. On obtient ainsi un liquide bouillant à 63-67°. L'analyse a donné :

| | | | |
|---|---|---|---|
| C . . . . . . . . . . | 65,1 | Théorie . . . . . . . | 64,61 |
| H . . . . . . . . . . | 14,28 | Théorie . . . . . . . | 13,84 |

Ces nombres coïncident donc avec la formule indiquée d'un dérivé méthyltriéthylé. Un point d'ébullition aussi bas aurait pourtant fait supposer que l'on avait là un composé beaucoup plus méthylé.

## DERIVÉS DU SILICIUM TÉTRÉTHYLE

Il serait plus rationnel d'étudier seulement ensemble les corps qui possèdent à la fois des constitutions et des fonctions semblables.

Mais lorsqu'on veut réaliser en pratique cette classification, on est vite arrêté par la complexité qui résulte de l'existence d'un nombre considérable de types isolés qui nécessiteraient autant d'articles spéciaux, sans liens entre eux, et même juxtaposés sans ordre.

Aussi vaut-il mieux parfois étudier en même temps qu'un corps ses dérivés mmédiats, et c'est ce que nous allons faire pour certains dérivés du silicium tétréthyle. D'une part ils trouveraient difficilement place ailleurs qu'ici; et, d'autre part, possédant un intérêt comme dérivés du silicium éthyle, ils n'en auraient qu'un bien moindre en tant que corps isolés.

## SILICIUMS ÉTHYLES CHLORES

$$Si(C^2H^5)^3(C^2H^4Cl) \text{ et } Si(C^2H^5)^3(C^2H^3Cl^2).$$

MM. Friedel et Crafts ont obtenu un dérivé monochloré du silicium éthyle $SiC^8H^{19}Cl$ et un dérivé dichloré $SiC^8H^{18}Cl^2$. Tous deux prennent naissance dans

l'action du chlore sur le silicium éthyle. Cette attaque s'effectue avec facilité, il est même nécessaire de refroidir le vase qui contient la matière. Pour éviter la formation de produits trop riches en chlore, on interrompt le courant de ce gaz au bout d'un certain temps ; on fractionne le liquide par distillation, et l'on fait de nouveau passer le chlore dans les portions qui ont distillé au-dessous de 160°. On répète plusieurs fois cette opération, puis on soumet définitivement les produits à la distillation fractionnée.

On n'arrive pas par cette seule méthode à un degré de pureté bien satisfaisant ; néanmoins on peut constater que les analyses des produits bouillant d'une part vers 180°, d'autre part vers 210°, correspondent, pour les premiers au silicium éthyle monochloré, et pour les seconds au silicium éthyle bichloré.

De 190 à 195° passe à la distillation une matière qui ne paraît plus pouvoir être scindée en plusieurs composés par ce seul traitement et qui correspond, d'après les analyses, à un mélange formé d'un même nombre de molécules de chacun des dérivés chlorés.

On peut obtenir le dérivé monochloré exempt de dérivé dichloré en ayant recours pour la séparation à un moyen chimique. L'acétate de potasse réagit en présence de l'alcool absolu sur le silicium éthyle bichloré dès la température de 130° à 140°; il est complètement détruit dans ces conditions après une chauffe de trois ou quatre heures; le silicium éthyle monochloré, lui, n'est pas attaqué à cette température. Lorsqu'on ouvre les tubes, on constate un dégagement de gaz combustibles et chlorés provenant de la destruction du dérivé bichloré. Quant aux substances liquides et solides qui restent, on les verse dans une grande quantité d'eau. Un liquide huileux se sépare. On l'agite avec une quantité suffisante d'acide sulfurique concentré. Le silicium éthyle et ses dérivés chlorés sont insolubles dans ce liquide, tandis que l'acétate qui a pu prendre naissance et l'oxyde de silicium triéthyle qui se forme toujours s'y dissolvent. La partie insoluble est décantée, séchée, distillée; elle renferme le corps monochloré avec une petite quantité de silicium éthyle.

La manière dont s'effectue la destruction du silicium éthyle bichloré par l'acétate de potasse est intéressante en ce qu'elle prouve que les deux atomes de chlore sont contenus dans le même radical éthyle et que par conséquent le silicium éthyle bichloré a pour constitution $Si(C^2H^5)^3(C^2H^3Cl^2)$. En effet, il se forme par cette destruction de l'*oxyde de silicium triéthyle* $Si^2O(C^2H^5)^6$ et des gaz dans lesquels on a constaté la présence de l'acétylène, de l'éthylène et de l'éthylène chloré. L'acétate de potasse alcoolique agit donc en enlevant au silicium le groupe chloré qu'il transforme principalement en composé gazeux, tandis que les deux radicaux silicés monoatomiques mis en liberté s'unissent par l'intermédiaire d'un oxygène pour former l'oxyde de silicium triéthyle composé, qui montre dans beaucoup de cas une grande tendance à se produire.

# SILICIUM ÉTHYLE MONOACÉTYLE

$Si(C^2H^5)^3(C^2H^4,C^2H^3O^2)$

Ce corps, qu'on appelle aussi *acétate de siliconoyle,* prend naissance lorsqu'on fait réagir le silicium éthyle monochloré sur l'acétate de potasse en présence de l'alcool absolu, à une température de 180°, pendant quelques heures. On traite le produit par l'eau, puis, recueillant la couche qui vient surnager ce liquide, on l'agite avec de l'acide sulfurique concentré. On décante cet acide de manière à l'isoler des matières qui s'en sont séparées, et on le verse dans une grande quantité d'eau en ayant soin d'employer une assez forte proportion de ce liquide pour que le mélange ne s'échauffe pas trop.

On voit alors un liquide se séparer et venir à la surface, c'est le dérivé monoacétique du silicium éthyle, sa formule est $Si(C^2H^5)^3(C^2H^4,C^2H^3O^2)$ ; un radical monoatomique acétyle est venu se substituer au chlore du dérivé monochloré. Ce corps bout de 208 à 214°. Il possède une odeur légère, à la fois éthérée et acétique.

---

# SILICIUM ÉTHYLE MONOHYDRATE

$Si(C^2H^5)^3(C^2H^4,OH)$.

Ce corps est appelé aussi *hydrate de siliconoyle.* Il a été découvert par MM. Friedel et Crafts. C'est l'alcool $Si(C^2H^5)^3(C^2H^4,OH)$ dont le silicium éthyle monochloré est l'éther chlorhydrique, dont le composé acétique ci-dessus décrit est l'éther acétique. On le prépare par la saponification du dérivé acétique précédent. Cette opération ne peut pas se réaliser avec la potasse aqueuse, car l'attaque n'a pas lieu même en chauffant plusieurs heures à 180° ; mais en employant la potasse en solution alcoolique, il suffit de chauffer à 120-130° pour que la transformation s'accomplisse. On ajoute de l'eau au produit de la réaction et on voit un liquide se rendre à la surface ; ce corps, dont la composition répond à la formule $SiC^8H^{20}O = Si(C^2H^5)^3(C^2H^4,OH)$, est liquide, plus léger que l'eau ; il bout vers 190°. Il possède une odeur camphrée.

On peut montrer qu'il renferme un atome d'hydrogène alcoolique ; il dissout en effet le sodium avec dégagement d'hydrogène et production d'une matière gélatineuse que l'eau décompose en régénérant le liquide primitif et en devenant fortement alcaline.

## SILICIUM TÉTRAPROPYLE

$Si(C^3H^7)^4$.

Ce corps a été obtenu par M. Pope en chauffant à 150°, pendant quelques heures, un mélange de zinc propyle et de silici-chloroforme.

On filtre pour éliminer le chlorure de zinc, on traite par l'eau pour détruire l'excès de zinc propyle, puis on distille. On obtient ainsi : 1° un liquide bouillant à 170-171°; c'est l'hydrure de silicium-tripropyle $SiH(C^3H^7)^3$, formé en vertu de la réaction régulière; 2° un liquide bouillant à 213°-214°; c'est le silicium tétrapropyle $Si(C^3H^7)^4$, formé par suite d'une réaction complexe et non expliquée. Il se pourrait du reste, simplement, que ce corps provienne du tétrachlorure de silicium que pouvait renfermer le silici-chloroforme employé.

Le silicium tétrapropyle $Si(C^3H^7)^4 = SiC^{12}H^{28}$ est un liquide incolore, bouillant à 213°-214°.

Il est insoluble dans l'eau et dans l'acide sulfurique; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

---

## SILICIUMS ÉTHYLPHÉNYLES

On connaît deux des trois composés intermédiaires qui doivent venir se ranger entre le silicium tétréthyle et le silicium tétraphényle. Ce sont : 1° le *silicium phényltriéthyle* $Si(C^6H^5)(C^2H^5)^3$, 2° le *silicium diphényldiéthyle* $Si(C^6H^5)^2(C^2H^5)^2$.

Ils ont été obtenus ensemble dans l'action du zinc éthyle sur le *trichlorure de silicium phényle* $SiCl^3(C^6H^5)$. Lorsque l'on chauffe ces deux corps à 175°, en tubes scellés, il se produit indépendamment de la réaction cherchée une série de transformations diverses, car on constate qu'une forte pression existe à l'intérieur des tubes. Néanmoins la réaction principale paraît être la suivante :

$$2\,Si(C^6H^5)Cl^3 + 3\,Zn(C^2H^5)^2 = 2\,Si\,(C^6H^5)\,(C^2H^5)^3 + 3\,ZnCl^2.$$

Le produit de la réaction est versé dans l'eau, puis additionné d'acide chlorhydrique pour dissoudre l'oxyde de zinc précipité ; il se sépare une couche oléagineuse qui, soumise à la distillation fractionnée, se scinde en plusieurs produits : 1° du silicium tétréthyle vers 150°; 2° du silicium phényltriéthyle à 230° : c'est la portion la plus abondante; 3° du silicium diphényldiéthyle vers 310°.

Le *silicium phényltriéthyle* $Si(C^6H^5)(C^2H^5)^3$ est un liquide incolore, il bout à 230°. Son odeur, à chaud, rappelle celle de l'essence de girofle.

Sa densité à 0° est égale à 0,9042.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther.

On a essayé d'obtenir des dérivés nitrés et sulfoconjugues par l'action des acides nitrique et sulfurique à chaud sur le silicium phényltriéthyle, mais ces tentatives n'ont pas abouti : il paraît y avoir décomposition de la molécule, le groupe phényle se séparant et réagissant comme tel.

Le brome paraît agir à la fois par substitution avec dégagement d'acide bromhydrique et par dédoublement de la molécule, car une certaine quantité de matière distille après l'action du brome plus bas que le silicium phényltriéthyle.

Le chlore lui agit d'une façon bien plus nette et seulement par substitution. Il faut faire arriver le chlore avec lenteur et refroidir la matière car il y a élevation spontanée de température. Il se degage de l'acide chlorhydrique et il se produit un dérivé monochloré répondant à la formule brute $SiC^{12}H^{19}Cl$. La position du chlore n'a pas été déterminée d'une façon certaine, cependant il est probable que la substitution du chlore a eu lieu dans le groupe phényle car l'acétate de potasse en solution alcoolique ne paraît pas attaquer le dérivé même à 250° ; ce corps serait donc $Si(C^6H^4Cl)(C^2H^5)^3$.

Ce dérivé chloré est un liquide épais, il bout à 260°-265°.

Sa densité à 0° est égale à 1,0185.

Il est insoluble dans l'eau, qui ne l'altère pas.

Il brûle avec une flamme fuligineuse bordée de vert, en laissant un résidu de silice.

---

# DISILICIUM HEXÉTHYLE

$Si^2(C^2H^5)^6$.

Ce composé est appelé d'ordinaire simplement *siliciun hexéthyle*, il a été découvert par MM. Friedel et Ladenburg en traitant le sesquiiodure de silicium $Si^2I^6$ par le zinc éthyle.

On mélange l'hexaiodure employé par petites portions avec du zinc éthyle ; en ayant soin de chauffer doucement, on voit bientôt une vive réaction s'établir et une masse blanche se déposer. On emploie la quantité théorique des deux corps, c'est-à-dire une molécule de $Si^2I^6$ pour 3 molécules de $Zn(C^2H^5)^2$. On distille le produit brut de la réaction et l'on traite par l'eau le liquide qui a passé dans le récipient, on le décante ; on l'agite à plusieurs reprises avec de l'acide sulfurique concentré pour enlever une impureté soluble dans ce véhicule ; enfin on lave à l'eau, on sèche et on soumet à la distillation fractionnée. On sépare ainsi deux liquides, dont l'un n'est que du silicium tétréthyle ordinaire $Si(C^2H^5)^4$ ; l'autre est le corps cherché.

### PROPRIÉTÉS.

Le disilicium hexéthyle $Si^2(C^2H^5)^6$ se présente sous l'aspect d'un liquide limpide, légèrement huileux, doué d'une odeur faible assez analogue à celle du silicium tétréthyle. Il bout à 250° — 253°. Sa densité à l'état liquide est égale à 0,8510 à zéro, rapportée à l'eau à zéro, et à 0,8403 à 20 degrés, rapportée à l'eau à 20°.

Sa densité de vapeurs, prise par la méthode de Dumas, a été trouvée un peu trop forte, 8,53 et 8,63; la théorie indique 7,96. Le petit excès de cette valeur tient à une petite altération du produit. Le disilicium hexéthyle est insoluble dans l'eau et dans l'acide sulfurique concentré.

Il brûle avec une flamme éclairante en donnant des fumées blanches de silice.

La formule de ce composé, déduite des analyses contrôlées par la densité de vapeurs, indique que deux atomes de silicium, jouant comme partout le rôle d'élément tétratomique, sont unis entre eux; ce composé se rapporte donc au même type que les sesquichlorure, sesquibromure et sesquiiodure de silicium. On peut également le considérer comme un terme d'une série silicique correspondante à la série éthylique du carbone.

---

## ÉTHERS SILICIQUES

Une classe très importante de dérivés siliciques est celle qui comprend les corps composés de silicium et de résidus alcooliques oxygénés; on les désigne sous le nom général d'éthers siliciques, les considérant comme résultant de l'éthérification des divers alcools par l'acide silicique; on n'a jamais pu réaliser directement cette éthérification, mais on peut prouver que c'est légitimement que ces corps sont considérés comme étant des éthers siliciques en effectuant la transformation inverse, c'est-à-dire en régénérant, par l'action de l'eau, l'alcool et la silice. C'est Ebelmen qui prépara le premier des composés appartenant à cette catégorie : mais l'indécision qui régnait encore sur la formule de la silice au temps déjà lointain de la publication de son travail a retardé jusqu'aux recherches de MM. Friedel et Crafts la compréhension nette des rapports des divers corps entre eux.

Le tableau suivant, qui contient ceux d'entre eux qu'on peut réunir en séries suivies, permet de se rendre compte de la variation des propriétés physiques.

On voit qu'à mesure que le poids moléculaire augmente, le point d'ébullition s'élève, mais que la densité diminue.

On voit aussi que par chaque $CH^2$ d'augmentation, l'élévation du point d'ébullition est de 12° environ.

| Formules. | P. d'ébull. | | Dens. |
|---|---|---|---|
| $Si(OCH^3)^4$ | 121° | | 1,0589 |
| | | 11° × 4 | |
| $Si(OC^2H^5)^4$ | 166° | | 0,9676 |
| | | 14° × 4 | |
| $Si(OC^3H^7)^4$ | 322° | | 0,915 |
| | | 12° × 4 | |
| $Si(OC^5H^{11})^4$ | 323° | | 0,870 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Si(CH^3)^4$ | 121° | | 1,0589 |
| | | 13° | |
| $Si(OCH^3)^3(OC^2H^5)$ | 134° | | 1,023 |
| | | 11° | |
| $Si(OCH^3)^2(OC^2H^5)^2$ | 145° | | 1,004 |
| | | 11° | |
| $Si(OCH^3)(OC^2H^5)^3$ | 156° | | 0,989 |
| | | 10° | |
| $Si(OC^2H^5)^4$ | 166° | | 0,9676 |
| | | 16° × 3 | |
| $Si(OC^2H^5)^3(OC^5H^{11})$ | 215° | | $x$ |
| | | 10° × 3 | |
| $Si(OC^2H^5)^2(OC^5H^{11})^2$ | 247° | | 0,915 |
| | | 12° × 3 | |
| $Si(OC^2H^5)(OC^5H^{11})^3$ | 283° | | 0,913 |
| | | 13° × 3 | |
| $Si(OC^5H^{11})^4$ | 323° | | 0,870 |

---

# ÉTHER TÉTRAMÉTHYLSILICIQUE

$Si(OCH^3)^4$.

Ce corps, qu'on appelle aussi *silicate tétraméthylique* ou simplement *silicate de méthyle*, a été découvert par MM. Friedel et Crafts. Sa formule $SiO^4C^4H^{12}$, soit $Si(OCH^3)^4$, montre qu'il représente l'acide orthosilicique hypothétique $Si(OH)^4$, dans lequel les quatre groupes oxhydryles monoatomiques (OH) sont remplacés par quatre groupes oxyméthyles $(OCH^3)'$ également monoatomiques. Pour préparer ce corps on traite le chlorure de silicium par l'alcool méthylique, la transformation qui s'effectue est représentée par l'équation suivante :

$$SiCl^4 + 4(CH^3OH) = Si(OCH^3)^4 + 4HCl.$$

Elle s'effectue d'elle-même avec facilité lorsque l'on verse petit à petit de l'alcool méthylique dans le chlorure de silicium ; mais pour obtenir le corps cherché il est indispensable d'opérer avec de l'alcool méthylique rigoureusement anhydre. Il faut rectifier ce réactif sur une petite quantité d'anhydride phosphorique. Toute trace d'humidité détermine la production de silicates condensés et compromet l'opération. Souvent aussi le produit obtenu contient encore du chlore ; il faut alors le chauffer en tubes scellés avec un excès d'alcool méthylique pur et anhydre. Comme purification du produit, on le soumet simplement à la distillation fractionnée, en ayant soin d'éviter toute humidité.

### PROPRIÉTÉS.

L'éther tétraméthylsilicique $Si(OCH^3)^4$ est liquide, limpide et incolore. Il est doué d'une odeur éthérée assez agréable. Il bout à 121°-122°.

Sa densité comme liquide à zéro est égale à 1,0589.

Sa densité à l'état de vapeurs est égale à 5,380; théorie, 5,264.

Ce corps est assez soluble dans l'eau; la dissolution reste claire et ne laisse déposer de la silice gélatineuse qu'au bout de quelques semaines, mais il ne serait pas exact d'en conclure qu'il n'y a pas décomposition. Cette action doit être nettement exothermique (voir le cas analogue du silicate d'éthyle); l'humidité décompose le corps assez rapidement. L'alcool méthylique aqueux le transforme en éthers condensés.

Cet éther silicique brûle en répandant des fumées blanches.

---

## CHLORHYDRINES MÉTHYLSILICIQUES

La théorie prévoit 3 corps intermédiaires entre le tétrachlorure de silicium et l'éther tétraméthylsilicique; ces trois composés sont connus, ils ont été découverts et étudiés par MM. Friedel et Crafts. Nous avons fait remarquer aux Considérations générales quelle importance capitale ils ont pour fixer la tétratomicité du silicium.

---

## MONOCHLORHYDRINE MÉTHYLSILICIQUE

$Si(OCH^3)^3Cl.$

Ce composé s'obtient en chauffant 3 molécules d'éther méthylsilicique avec une molécule de chlorure de silicium, pendant une heure à 150 degrés, dans les tubes scellés. On purifie en soumettant le produit à quelques distillations fractionnées et en recueillant ce qui passe vers 115 degrés.

La réaction qui s'est accomplie est la suivante :

$$SiCl^4 + 3[Si(OCH^3)^4] = 4[SiCl(OCH^3)^3]$$

La monochlorhydrine méthylsilicique a pour formule $SiCl(OCH^3)^3$. Elle constitue un liquide incolore, doué d'une odeur éthérée, qui bout à 115 degrés.

Sa densité de liquide à zéro est égale à 1,1954.

Sa densité de vapeur expérimentale est égale à 5,578; théorie, 5,42. Cette substance brûle avec une flamme bordée de vert en répandant des fumées blanches de silice. Elle est facilement décomposée par l'humidité.

Elle est attaquée par l'alcool méthylique et régénère ainsi l'éther méthylsilicique.

---

## DICHLORHYDRINE MÉTHYLSILICIQUE

$Si(OCH^3)^2Cl^2$.

On obtient cet éther en chauffant, pendant une heure à 160 degrés, 2 molécules de monochlorhydrine méthylsilicique avec 1 molécule de chlorure de silicium.

La réaction qui s'effectue est la suivante :

$$SiCl^4 + 2[SiCl(OCH^3)^3] = 3[SiCl^2(OCH^3)^2]$$

La dichlorhydrine méthylsilicique $SiCl^2(OCH^3)^2$ est liquide ; elle bout entre 98 et 103 degrés.

Sa densité de liquide à zéro est 1,2595.

Sa densité de vapeur est 5,66 ; théorie, 5,57.

Les propriétés de cette dichlorhydrine se calquent par tous les points sur celles de la monochlorhydrine.

---

## TRICHLORHYDRINE MÉTHYLSILICIQUE

$Si(OCH^3)Cl^3$.

On chauffe 1 molécule de chlorure de silicium et 3 molécules de dichlorhydrine, pendant 12 heures, à 220° dans des tubes scellés. Même après un temps de chauffe aussi prolongé, on retrouve une partie des produits primitifs non combinés. La trichlorhydrine méthylsilicique $SiCl^3(OCH^3)$ est liquide ; elle bout à 82-86 degrés.

Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 5,66 ; théorie, 5,73.

# ÉTHER TÉTRÉTHYLSILICIQUE

$Si(OC^2H^5)^4$.

Ce composé qu'on appelle plus simplement éther éthylsilicique ou silicate d'éthyle a été découvert par Ebelmen vers 1840.

On peut le considérer comme constitué d'une manière tout à fait analogue à celle de l'éther méthylsilicique, et les quelques explications données à propos de ce corps sont entièrement applicables à celui-ci, en substituant simplement partout le radical *éthyle* ou radical *méthyle*.

L'éther tétréthylsilicique se prépare en traitant le chlorure de silicium par l'alcool absolu; la réaction s'effectue d'elle-même avec dégagement d'acide chlorhydrique, lorsqu'on ajoute l'alcool par petites portions au chlorure de silicium. On distille finalement, et l'on purifie par distillations fractionnées. Lorsque l'alcool est réellement anhydre, la quantité d'éther obtenue est presque théorique ; mais si l'alcool employé contenait un peu d'eau, on obtient inévitablement une certaine proportion d'éther silicique condensé. La réaction qui s'effectue est la suivante :

$$SiCl^4 + 4(C^2H^5OH) = Si(OC^2H^5)^4 + 4HCl.$$

## PROPRIÉTÉS.

L'éther éthysilicique $Si(OC^2H^5)^4$ constitue un liquide limpide et incolore. Il est doué d'une odeur éthérée, d'une saveur forte et quelque peu poivrée. Il bout à 165°,5.

Sa densité de liquide à zéro est égale à 0,9676, d'après MM. Friedel et Crafts. Elle est de 0,933 à 20 degrés, d'après Ebelmen.

Sa densité de vapeur a été mesurée par Ebelmen, qui a indiqué les deux nombres 7,18 et 7,46 pour sa valeur. Sa densité théorique est de 7,2.

Le silicate d'éthyle est insoluble dans l'eau ; il n'est attaqué par celle-ci que très lentement et peut rester assez longtemps en contact avec elle sans s'altérer. Si on le distille avec elle, il ne laisse dans le ballon que des traces de silice. MM. Friedel et Crafts font remarquer que c'est probablement à son insolubilité complète dans l'eau que doit être attribuée cette résistance, car l'alcool aqueux qui, lui, dissout le silicate d'éthyle, le transforme assez rapidement en éther silicique condensé.

Il y a du reste une autre raison pour laquelle la réaction sur l'eau devrait être moins difficile qu'elle ne l'est ; c'est que cette réaction doit être nettement exothermique ; d'après les recherches de M. Ogier, elle est accompagnée d'un dégagement de chaleur de 12 calories environ. L'humidité atmosphérique décompose le silicate d'éthyle et le transforme en un corps solide; ce corps, qui est probablement

formé par de la silice peu hydratée, était au bout de trois ans devenu suffisamment dur pour rayer le verre.

L'alcool absolu dissout le silicate d'éthyle sans l'altérer; si l'alcool renferme un peu d'eau, il y a formation de polysilicates d'éthyle, formation rapide, comme nous l'avons dit plus haut, mais non instantanée, car l'eau précipite à l'état inaltéré une partie du silicate d'éthyle de ses solutions alcooliques.

Le silicate d'éthyle brûle en répandant des fumées blanches de silice.

Le chlore attaque l'éther silicique avec dégagement d'acide chlorhydrique, et productions de divers dérivés de substitutions dont l'étude assez mal faite est à reprendre.

L'acide fluorhydrique attaque assez facilement l'éther silicique; il se dégage du fluorure de silicium.

L'éther silicique est rapidement attaqué par l'acide sulfurique; il y a formation et dépôt d'un corps solide blanc, probablement de la silice, mais dans un état d'hydratation inconnu; l'alcool et l'acide s'unissent et forment de l'acide sulfovinique.

Le silicate d'éthyle réagit à chaud sur l'anhydride borique; après 12 heures de chauffe à 240 degrés, on a retrouvé de la silice et de l'éther borique. Il réagit d'une manière analogue sur l'acide arsénieux; après quelques heures de chauffe à 220 degrés on obtient de la silice et de l'arsénite d'éthyle.

Les anhydrides organiques agissent d'une manière différente de celles des anhydrides minéraux; ainsi l'anhydride acétique réagit 180 degrés et produit d'une part de l'acétate d'éthyle, d'autre part une monoacétine éthysilicique $Si(OC^2H^5)^3(OC^2H^3O)$; voir plus loin la description de ce composé.

Les bases alcalines et même l'ammoniaque attaquent assez rapidement le silicate d'éthyle et mettent l'alcool en liberté.

## PROPRIÉTÉS THERMOCHIMIQUES.

M. Ogier a déterminé les principales constantes caloriques de l'éther éthylsilicique. Ce sont les seules données que l'on possède concernant les si nombreux dérivés organiques du silicium; cette pénurie est d'autant plus regrettable que ces composés, comme on l'a vu lors de la description des siliciums éthyles et autres corps, possèdent des propriétés que les analogies seules ne pouvaient faire prévoir. Il serait donc d'un haut intérêt de voir si l'étude thermochimique suffirait pour expliquer leur manière d'être.

Si l'on avait besoin des données thermochimiques des autres éthers siliciques appartenant au même type de constitution que l'éther tétréthylsilicique, on pourrait les calculer approximativement à l'aide des valeurs relatives à ce dernier corps.

M. Ogier a déterminé la chaleur de formation de l'éther silicique par deux méthodes différentes et qui par conséquent se contrôlent mutuellement.

1° Il a décomposé directement par l'eau un poids donné d'éther silicique et a mesuré le dégagement de chaleur. Cette méthode très directe ne nécessite comme nombre accessoire que celui qui représente la chaleur de dissolution de l'alcool dans l'eau. Le seul inconvénient de ce procédé consiste dans la lenteur de l'attaque de l'éther silicique par l'eau; il faut agiter vivement et d'une façon continue la

fiole qui sert de calorimètre. Toute la silice reste dissoute si l'on opère en présence d'un suffisant excès d'eau.

On trouve ainsi que la réaction :

*Éther silic. + ex. d'eau = 4 molécules d'alcool diss. + $SiO^2$ diss. dégage* $+ 21^{Cal},6$.

Tenant compte de la chaleur de dissolution de l'alcool dans l'eau, on trouve finalement que la saponification de l'éther par l'eau dégage $+ 11,44$ et par conséquent que l'éthérification de l'alcool par la silice hydratée avec élimination d'eau absorbe par molécule d'éther silicique formé $- 11,44$.

2° M. Ogier a mesuré la chaleur dégagée par la réaction du chlorure de silicium sur l'alcool absolu en excès. Il a trouvé 1 mol. = 170 grammes de chlorure agissant sur 25 mol. d'alcool environ dégage $+ 42^{Cal},5$.

Cette méthode a l'inconvénient de nécessiter la connaissance de nombreux termes correctifs :

1° La chaleur dégagée par la dissolution de l'éther silicique dans l'excès d'alcool; M. Ogier a trouvé expérimentalement que :

1 mol. d'éther diss. dans 50 mol. d'alcool à 9° dégage $1^{Cal},06$.

2° La chaleur dégagée par la dissolution de 4 molécules d'acide chlorhydrique dans le mélange d'alcool et d'éther silicique. Cette donnée est notablement différente de ce qu'elle serait avec l'alcool seul, malgré la faible proportion d'éther qui y est contenu. M. Ogier a trouvé expérimentalement que :

4 mol. d'HCl gaz. diss. dans un mélange formé de 1 mol. d'éther sil. et de 28 mol. d'alcool, dégage $+ 53^{Cal},4$.

3° La chaleur de réaction du chlorure de silicium sur l'eau, donnée connue.

4° La chaleur de dissolution de l'acide chlorhydrique dans l'eau, donnée connue. Tenant compte de toutes ces valeurs, on trouve enfin que la chaleur de formation de l'éther silicique à partir de l'alcool et de la silice hydratée absorbe $- 11^{Cal},56$.

On voit que ce nombre concorde exactement avec celui trouvé par la première méthode qui est directe et toute différente. On peut pour la valeur réelle adopter la moyenne, soit $- 11^{Cal},5$.

Ce nombre fait naître une remarque intéressante. On sait que M. Berthelot a établi que l'éthérification d'un alcool monovalent par un acide monobasique est accompagné, quels qu'ils soient, par une absorption de chaleur égale à $3^{Cal}$ environ. L'éther oxalique acide bibasique absorbe lors de son éthérification par l'alcool $6^{Cal},6$, soit approximativement le double de la valeur correspondant à 1 acide monobasique. On voit par le nombre 11,5, qui représente la chaleur absorbée par l'éthérification de la silice, acide qu'on peut considérer comme tétrabasique : 1° que la chaleur absorbée par l'éthérification augmente avec la basicité de l'acide, c'est-à-dire avec le nombre d'équivalents d'alcool fixé; 2° que cette valeur est pour cet acide tétrabasique à peu près quadruple de celle correspondant à un acide monobasique.

A l'aide de l'équation suivante,

Ch. de f. $SiO^2$ diss. + Ch. de f. alcool = Ch. de f. éther + Ch. de f. eau + 11,5,

on peut calculer la chaleur de formation totale de l'éther silicique à partir des

éléments; en tenant compte de toutes les quantités qui entrent en jeu, on trouve que cette valeur est égale à $354^{Cal}$.

On peut également calculer cette quantité à l'aide de la réaction du chlorure de silicium sur l'alcool, et l'on arrive sensiblement au même nombre.

M. Ogier a déterminé la chaleur spécifique de l'éther silicique entre 15° et 98°. Il a trouvé pour l'unité de poids 0,4265, soit pour la molécule 88,7.

La chaleur de volatilisation moléculaire est égale à $7^{Cal},0$.

---

# CHLORHYDRINES ÉTHYLSILICIQUE

La théorie prévoit l'existence de trois corps intermédiaires par leur composition entre le chlorure de silicium et l'éther éthylsilicique. Ces trois corps sont connus; ils ont été découverts par MM. Friedel et Crafts; ils ont une importance toute particulière pour démontrer la tétratomicité du silicium et pour établir la formule de la silice.

---

# MONOCHLORHYDRINE ÉTHYLSILICIQUE

$Si(OC^2H^5)^3Cl.$

On obtient cet éther en chauffant une molécule de chlorure de silicium avec 3 molécules d'éther silicique pendant une heure, en vase clos, à 150°. La réaction qui s'effectue est représentée par l'équation suivante :

$$SiCl^4 + 3\,[Si(OC^2H^5)^4] = 4\,[SiCl(OC^2H^5)^3].$$

On purifie par distillation fractionnée.

Cette monochlorhydrine prend aussi naissance dans l'action du chlorure d'acétyle sur l'éther silicique, à 180°.

Elle constitue un liquide limpide, ne fumant pas à l'air, mais se décomposant rapidement par l'action de l'air humide et de l'eau, en donnant de l'acide chlorhydrique, de l'alcool et de la silice.

Elle réagit facilement sur l'alcool absolu en régénérant l'éther silicique.

Elle brûle avec une flamme bordée de vert et en répandant des fumées blanches de silice.

Elle bout à 157°.

Sa densité liquide à zéro est égale à 1,0483.

Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 7,05; théorie, 6,87.

---

# DICHLORHYDRINE ÉTHYLSILICIQUE

$Si(OC^2H^5)^2Cl^2$.

Cet éther s'obtient d'une manière analogue à celle qui a servi à préparer le composé précédent, mais en changeant les proportions relatives des matières réagissantes. On chauffe 1 molécule de chlorure de silicium et 1 molécule d'éther silicique :

$$SiCl^4 + Si(OC^2H^5)^4 = 2\,[SiCl^2(OC^2H^5)^2].$$

La réaction s'effectue moins facilement que pour la monochlorhydrine; il faut chauffer plus longtemps.

La dichlorhydrine éthylsilicique constitue un liquide limpide, ressemblant beaucoup, pour toutes ses propriétés chimiques, à la monochlorhydrine.

Elle bout à 137°.

Sa densité de liquide à zéro est de 1,144.

Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 6,76; théorie, 6,545.

---

# TRICHLORHYDRINE ÉTHYLSILICIQUE

$Si(OC^2H^5)Cl^3$.

Ce troisième composé intermédiaire s'obtient en chauffant l'éther silicique avec un excès de chlorure de silicium; sa formation est moins facilement réalisée que celle des corps précédents; il faut chauffer longtemps.

La trichlorhydrine éthylsilicique bout à 104°.

Sa densité de liquide à zéro est de 1,291.

Sa densité de vapeur est égale à 6,578; la théorie indique 6,216.

Au point de vue des propriétés chimiques, elle ressemble à la fois aux corps précédents et au chlorure de silicium.

# ÉTHERS SILICIQUES MIXTES

On peut concevoir des composés dans lesquels l'acide silicique soit éthérifié par des molécules d'alcools différents. On a préparé déjà quelques-uns de ces composés intermédiaires. On les obtient par deux procédés généraux :

1° En chauffant des chlorhydrines analogues à celles ci-dessus décrites avec les divers alcools que l'on veut faire entrer dans la molécule;

2° En chauffant simplement l'éther silicique d'un alcool avec un autre alcool employé à l'état rigoureusement anhydre.

---

# ÉTHER ÉTHYLTRIMÉTHYLSILICIQUE

$Si(OC^2H^5)(OCH^3)^3$.

La monochlorhydrine méthylsilicique réagit sur l'alcool ordinaire, sans le concours de la chaleur, en dégageant de l'acide chlorhydrique. Le produit principal qui s'est formé est l'éther monoéthyltriméthylsilicique $Si(OC^2H^5)(OCH^3)^3$.

Ce corps est liquide; il bout à 133-135°.

Sa densité de liquide à 0 est de 1,023.

---

# ÉTHER DIÉTHYLDIMÉTHYLSILICIQUE

$Si(OC^2H^5)^2(OCH^3)^2$.

Cet éther est le plus facile à obtenir des composés intermédiaires éthylméthylés; il se produit toujours en petite quantité dans la préparation des autres termes. On le prépare soit par la réaction de l'alcool ordinaire absolu sur la dichlorhydrine méthylsilicique; soit, ce qui est préférable, en chauffant l'alcool ordinaire absolu avec l'éther tétraméthylsilicique $Si(OC^2H^5)^4$. On chauffe le mélange à 200° pendant 24 heures. Il y a déplacement partiel d'un alcool par l'autre et production de l'éther cherché $Si(OC^2H^5)^2(OCH^3)^2$, cet éther est liquide, il bout à 143-146°.

La densité de liquide à zéro est de 1,004. La densité de vapeurs a été trouvée égale à 6,17 ; théorie, 6,23.

## ÉTHER TRIÉTHYLMÉTHYLSILICIQUE

$Si(OC^2H^5)^3(OCH^3)$.

On obtient ce corps par la réaction de la monochlorhydrine triéthylsilicique $SiCl(OC^2H^5)^3$ sur l'alcool méthylique absolu. La réaction s'accomplit d'elle-même avec un dégagement d'acide chlorhydrique. Cet éther $Si(OC^2H^5)^3OCH^3)$ est liquide ; il bout à 155-157°. Sa densité de liquide à zéro est de 0,989.

## ÉTHER TÉTRAPROPYLSILICIQUE

$Si(OC^3H^7)^4$.

Ce composé, qu'on appelle aussi *silicate de propyle*, s'obtient d'une manière analogue à ses congénères, c'est-à-dire en faisant agir le chlorure de silicium sur l'alcool propylique absolu. La réaction s'effectue d'elle-même avec dégagement d'acide chlorhydrique. On purifie par distillations fractionnées.

Cet éther $Si(OC^3H^7)^4$, dérivé de l'alcool propylique normal, est liquide. Il bout à 225-227°. Sa densité de liquide à 18° est égale à 0,915.

Ce composé est attaqué par l'eau, mais avec une assez grande lenteur ; ce n'est qu'au bout de plusieurs heures qu'on peut constater un dépôt de silice gélatineuse.

L'histoire de ce composé peut être calquée sur celle du dérivé éthylique. Comme pour celui-ci, lorsque l'alcool propylique employé est aqueux, il se forme une certaine quantité de polysilicates mal définis et bouillant à haute température.

# CHLORHYDRINES PROPYLSILICIQUES

Lorsqu'on chauffe du chlorure de silicium avec l'éther propylsilicique, on obtient telle ou telle chlorhydrine suivant la proportion des matières employées et suivant le temps de chauffe.

*Monochlorhydrine* $SiCl(OC^3H^7)^3$. — On chauffe à 160°, pendant quelques heures, les matières premières prises en proportions théoriques. Le corps cherché bout à 208-210°.

Sa densité à zéro est égale à 0,980.

*Dichlorhydrine* $SiCl^2(OC^3H^7)^2$. — On chauffe à 170°, en augmentant la dose de chlorure. Le corps cherché bout à 186-188°.

Sa densité est de 1,078.

---

# ÉTHER AMYLSILICIQUE

$Si(OC^5H^{11})^4$.

Ce composé, qu'on appelle aussi souvent *silicate d'amyle*, s'obtient comme tous ses congénères, c'est-à-dire par l'action de l'alcool amylique sur le chlorure de silicium. La réaction s'accomplit d'elle-même avec dégagement d'acide chlorhydrique. On purifie par distillation fractionnée.

Cet éther $Si(OC^5H^{11})^4$ est liquide ; il est doué d'une odeur faible qui rappelle les composés amyliques.

Il bout à 322-325°.

Sa densité de liquide à 20° est de 0,868. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 15,2 (d'après Ebelmen); théorie, 13,0.

L'eau ne l'attaque qu'avec une extrême lenteur, beaucoup plus difficilement même que l'éther éthylsilicique.

Pour doser la silice, il est nécessaire de détruire le corps par la potasse alcoolique ; lorsqu'on emploie l'ammoniaque, la décomposition est incomplète.

# ÉTHERS MIXTES AMYLÉTHYLSILICIQUES

Les 3 composés intermédiaires que la théorie prévoit entre les éthers amyl et éthylsiliciques sont connus. On les prépare par le procédé général qui a été indiqué à propos des éthers mixtes éthylméthylsiliciques, c'est-à-dire par la réaction des alcools sur les chlorhydrines.

Du reste l'alcool amylique paraît éminemment apte à se substituer directement, dans les éthers siliciques, aux molécules d'alcools à poids moléculaire moins lourd.

L'analyse des dérivés mixtes amyléthyliques doit être faite en détruisant le corps à l'aide de la potasse alcoolique. La résistance aux actions destructives même pour le terme triéthylé est déjà beaucoup plus notable que pour le silicate d'éthyle. Lorsqu'on emploie l'ammoniaque alcoolique, l'attaque est incomplète et les dosages de silice sont défectueux.

---

# ÉTHER AMYLTRIÉTHYLSILICIQUE

$Si(OC^5H^{11})(OC^2H^5)^3$.

On prépare ce corps en distillant ensemble une molécule de monochlorhydrine éthylsilicique et 1 molécule d'alcool amylique. La réaction est immédiate et s'effectue avec dégagement d'acide chlorhydrique. On purifie par distillation fractionnée.

L'éther amyltriéthylsilicique $Si(OC^5H^{11})(OC^2H^5)^3$ est liquide, un peu huileux. Il est doué d'une odeur faible rappelant celle des composés amyliques. Il bout à 215°-220°. Lorsqu'on le distille un grand nombre de fois, il tend à se transformer dans le composé diamylique ci-dessous décrit.

---

# ÉTHER DIAMYLDIÉTHYLSILICIQUE

$Si(OC^5H^{11})(OC^2H^5)^2$.

Cet éther se prépare en distillant la dichlorhydrine éthylsilicique avec la quantité théorique d'alcool amylique. La réaction est la même que pour le corps précédent ; les propriétés du produit sont très semblables.

Cet éther $Si(OC^5H^{11})^2(OC^2H^5)^2$ bout à 245°-250°.

La densité de liquide à zéro est de 0,915.

## ÉTHER TRIAMYLÉTHYLSILICIQUE

$Si(OC^5H^{11})^3(OC^2H^5)$.

On l'obtient en faisant réagir la triehlorhydrine éthylsilicique sur l'aleool amylique.

Cet éther $Si(OC^5H^{11})^3(OC^2H^5)$ bout à 280-285°.

Sa densité de liquide à zéro est de 0,913 ; ses propriétés sont très analogues à celles du silieate d'amyle.

## ÉTHER DIMÉTHYLDIAMYLSILICIQUE

$Si(OC^5H^{11})^2(OCH^3)^2$.

Ce eomposé a été obtenu par l'action de l'aleool amylique sur la monochlorhydrique triméthylsilieique. Par eonséquent la réaction qui s'est accomplie est double. Il aurait dû et il a dû se former temporairement l'éther monoamyltriméthylsilicique, mais l'alcool amylique en excès a chassé une molécule d'alcool méthylique de manière à former l'éther diamyldiméthylsilicique Si $(OCH^3)^2(OC^5H^{11})^2$. On a donc encore ici, eomme dans le cas de l'aleool ordinaire, un exemple de la facilité prédominante avec laquelle se produit le composé à double substitution.

Cet éther est liquide; il bout de 225 à 235 degrés.

Pour doser la silice, il est nécessaire d'effectuer l'attaque avee une solution alcoolique de potasse.

## ÉTHERS POLYSILICIQUES

L'hydrate orthosilicique étant, par hypothèse, un acide tétrabasique, la théorie permet de prévoir une nombreuse série de dérivés par déshydratation partielle, avee

accumulation d'atomes de silicium dans la molécule. Cette partie est développée à propos des hydrates siliciques; à chacun de ces sous-hydrates doivent correspondre des dérivés éthérés, lesquels doivent bouillir à des températures de plus en plus élevées à mesure que leur molécule se complique. Ces éthers existent en réalité; ils se forment lorsque dans la préparation, décrite plus haut, des éthers orthosiliciques, on emploie de l'alcool aqueux. On constate alors qu'une grande partie du produit ne distille qu'à des températures élevées. Cependant, jusqu'à présent, sauf l'un des premiers termes de la condensation, on n'est pas arrivé à obtenir de composés réellement définis.

Ebelmen a décrit deux éthers auxquels il donne les noms de *bisilicate* et de *quadrisilicate;* la formule du premier serait $SiO(OC^2H^5)^2$; la formule du second serait $Si^2O^3(OC^2H^5)^2$. L'existence de ces composés est compatible avec la théorie; mais MM. Friedel et Crafts n'ont pas pu les obtenir de nouveau, quelles que soient les conditions dans lesquelles ces habiles chimistes se soient placés. Du reste le procédé de préparation qu'indique Ebelmen rend fort douteuse la pureté des corps qu'il a analysé: il a probablement obtenu des mélanges qui présentaient par hasard la composition susdite.

Il obtenait le bisilicate en faisant réagir du chlorure de silicium sur de l'alcool contenant 1 équivalent d'eau pour 1 équivalent d'alcool. « Lorsqu'on distille, dit-il, la température du liquide contenu dans la cornue s'élève de 160 jusqu'à 350° sans qu'il passe une quantité un peu notable de produit. A ce moment on enlève le thermomètre à mercure, on change le récipient, et, en continuant de chauffer, on voit bientôt passer un produit abondant et incolore. » Ce produit distillé avait la composition indiquée plus haut.

Quant au quadrisilicate, il se produit, dit-il, quand on a ajouté un peu d'alcool aqueux à du bisilicate et reste dans la cornue après que ce dernier a passé à la distillation.

Le liquide restant se prend par le refroidissement en une masse transparente; c'est le quadrisilicate.

On voit que si ces faits prouvent qu'il existe des silicates bouillant à très haute température, ils prouvent aussi que de nouvelles recherches seraient nécessaires pour tirer ce sujet au clair.

---

## DISILICATE HEXÉTHYLIQUE

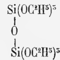
$Si^2O(OC^2H^5)^6$.

MM. Friedel et Crafts ont découvert ce composé en cherchant à préparer les polysilicates d'Ebelmen, c'est-à-dire dans les produits résultant de l'action de l'alcool aqueux sur le chlorure de silicium. Lorsque l'on soumet le liquide à la distillation, on obtient d'abord du silicate d'éthyle ordinaire, bouillant à 165°;

puis des produits supérieurs. Ceux-ci, fractionnés un grand nombre de fois par distillation finissent par fournir une notable proportion d'un produit bouillant de 230 à 250° indépendamment des matières à point d'ébullition plus élevé. On ne réussit pas à resserrer davantage les limites du fractionnement lorsque l'on opère sous la pression ordinaire, mais en distillant dans un vide partiel on arrive à de bons résultats.

En opérant sous une pression de 3 à 5 millimètres on obtient un produit qui bout dans ces conditions à 125-130°, et qui, sous la pression de 760$^{mm}$, bout à 233-238 degrés.

Ce corps constitue le disilicate hexéthylique $Si^2O(OC^2H^5)^6$; cette formule se développe de la façon suivante :



qui montre que cet éther correspond au premier anhydride $Si^2O(OH)^6$ de l'acide orthosilicique.

Le disilicate hexéthylique prend naissance par une réaction régulière lorsqu'on fait réagir l'oxychlorure de silicium $Si^2OCl^6$ sur l'alcool absolu.

Ce corps est liquide, légèrement huileux. Il est doué d'une odeur assez agréable qui rappelle celle du silicate d'éthyle ordinaire. Il bout à 233-238 degrés.

Sa densité de liquide à zéro est de 1,0196, à 19° elle est de 1,0019.

Sa densité de vapeurs a été trouvée égale à 12,02 ; la théorie indique 11,86.

Il brûle avec une flamme éclairante en répandant des fumées blanches de silice.

L'alcool aqueux le transforme en produits bouillant à des températures élevées.

Le gaz ammoniac attaque cet éther et produit deux dérivés amidés,

$$Si^2O\,(OC^2H^5)^5AzH^2 \text{ et } Si^2O\,(OC^2H^5)^4(AzH^2)^2.$$

# DISILICATE HEXAMÉTHYLIQUE

$Si^2O(OCH^3)^6$.

Lorsqu'on emploie de l'alcool méthylique aqueux dans la préparation de l'éther méthylique, il se forme, encore plus facilement que dans le cas de l'alcool ordinaire, des éthers siliciques bouillant à températures élevées. MM. Friedel et Crafts ont pu isoler l'un d'entre eux, le disilicate hexaméthylique, correspondant au dérivé éthylique précédemment décrit.

Il se prépare bien plus facilement que celui-ci, et il suffit de quelques distillations fractionnées effectuées sous la pression ordinaire pour qu'on arrive à isoler un produit bouillant à 201°-202°,5; c'est le corps cherché.

Le disilicate hexaméthylique $Si^2O(OCH^3)^6$ constitue un liquide qui ressemble beaucoup au silicate de méthyle ordinaire. Il bout à 201°-202°,5.

Sa densité de liquide à zéro est de 1,441, sa densité de vapeur a été trouvée égale à 9,19; théorie, 8,93.

---

# TÉTRASILICATE OCTOÉTHYLIQUE

$Si^4O^4(OC^2H^5)8$.

MM. Troost et Hautefeuille, en faisant réagir l'alcool sur l'oxychlorure $Si^4O^4Cl^8$ bouillant, ont obtenu un éther $Si^4O^4(OC^2H^5)^8$. Le produit obtenu distille entre 270 et 290°.

La densité de vapeur a été trouvée égale à 19,54; la théorie indique 18,55.

Cet éther est un liquide mobile.

Sa densité à zéro est 1,071; elle est de 1,054 à 14°,5.

Il est très soluble dans l'éther et dans l'alcool. L'eau ne le dissout pas, mais le décompose lentement en éther et en alcool.

Lorsqu'on fait absorber du gaz ammoniac sec par une solution dans l'éther de ce composé, il y a élimination partielle d'alcool et formation des deux composés

$$Si^4O^4(OC^2H^5)^7\ AzH^2 \text{ et } Si^4O^4(OC^2H^5)^6\ (AzH)^2.$$

## DÉRIVÉS ORGANIQUES MIXTES

Il existe un certain nombre de dérivés organiques du silicium, qui tiennent à la fois aux deux grandes classes que nous venons d'étudier, ou qui ne se rattachent ni à l'une ni à l'autre; nous les étudierons ici.

---

# SILICIUM TRIÉTHYLOXÉTHYLE

$Si(C^2H^5)^3(OC^2H^5)$.

Ce composé, qu'on appelle aussi *oxyde de silicoheptyle et d'éthyle*, est l'un des corps intermédiaires que l'on peut concevoir entre le silicium éthyle et l'éther silicique.

Il prend naissance lorsqu'on fait agir le zinc éthyle et le sodium sur l'éther éthylsilicique ordinaire. La réduction s'opère difficilement, il faut chauffer longtemps les matières ensemble. On l'isole par distillation fractionnée des autres termes de réduction qui se sont formés en même temps.

Ce corps est un liquide bouillant à 153°.

Sa densité de liquide à zéro est de 0.8414.

Sa densité de vapeur est égale à 11,1 ; théorie, 11,0.

Si l'on réfléchit à la différence qui se montre entre l'énergie avec laquelle les groupes éthyles et les groupes oxéthyles sont retenus dans les dérivés siliciques, on prévoit de suite que lorsqu'on va soumettre ce composé à diverses actions destructives, c'est par l'oxéthyle qu'il sera attaqué. C'est en effet ce qui a lieu.

Il est attaqué par l'acide sulfurique concentré.

Il est attaqué par l'acide iodhydrique d'après l'équation suivante :

$$2[Si(C^2H^5)^3(OC^2H^5)] + 2(HI) = [Si(C^2H^5)^3]^2O + C^2H^5I + H^2O.$$

L'ammoniaque alcoolique est sans action sur lui, même à 250°.

L'eau le décompose à 200° et parmi les produits formés se trouve le triéthylsilicol $Si(C^2H^5)^3(OH)$.

Le chlorure d'acétyle réagit à 180° ; donne de l'éther acétique et le chlorure du triéthylsilicol $Si(C^2H^5)^3Cl$.

# SILICIUM DIÉTHYLDIOXÉTHYLE

$$Si(C^2H^5)^2(OC^2H^5)^2.$$

Ce composé, qu'on appelle aussi éther silico-diéthylacétonique, se forme en même temps que le précédent dans la réduction du silicate d'éthyle par le zinc éthyle et le sodium. Sa formule $Si(C^2H^5)^2(OC^2H^5)^2$ montre que c'est en effet le second terme de réduction qu'on doit obtenir. Il prend naissance aussi dans l'action du zinc éthyle et du sodium sur la monochlorhydrine éthylsilicique. Il se forme évidemment ici, tout d'abord, du silicium éthyltrioxéthyle; puis celui-ci est réduit comme dans la préparation par le silicate d'éthyle.

Le composé $Si(C^2H^5)^2(OC^2H^5)^2$ est liquide; il bout à 155°,5.

Sa densité à zéro est égale à 0,8752.

Sa densité de vapeur expérimentale est de 12,3; théorie, 12,1.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il n'est pas décomposé par l'acide sulfurique concentré (?) (il n'y est probablement que soluble?).

Il n'est pas attaqué par l'ammoniaque alcoolique.

La potasse bouillante, même, n'agit que très lentement en donnant de l'acide silicopropionique. La réaction est par conséquent complexe; l'alcali agissant en partie comme oxydant.

L'acide iodhydrique attaque le composé; il paraît se produire l'oxyde de silicium diéthyle $Si(C^2H^5)^2O$.

Les chlorures d'acides (acétique et benzoïque) agissant à 200° sur le composé, arrachent un ou deux oxéthyles et substituent un ou deux atomes de chlore, d'après une équation telle que celle-ci :

$$Si(C^2H^5)^2(OC^2H^5)^2 + 2(C^7H^5O,Cl) = Si(C^2H^5)^2Cl^2 + 2\begin{pmatrix}C^7H^5O \\ OC^2H^5\end{pmatrix}$$

On obtient ainsi : 1° le composé $Si(C^2H^5)^2(OC^2H^5)Cl$ qui bout à 148°; ce corps fume à l'air, il est décomposé par l'eau; 2° le composé $Si(C^2H^5)^2Cl^2$, qui bout à 129°; ce corps fume à l'air, il est décomposé par l'eau. Le produit de décomposition est l'oxyde de silicium diéthyle $Si(C^2H^5)^2O$.

---

# SILICIUM ÉTHYLE-TRIOXÉTHYLE

$Si(C^2H^5)(OC^2H^5)^3$.

Ce composé qui a découvert et étudié par MM. Friedel et Ladenburg est appelé communément *éther silicipropionique tribasique*.

On peut en effet le considérer comme formé par la substitution d'un atome de silicium à un atome de carbone dans un composé propionique qui soit à l'éther propionique comme l'éther de Kay est à l'éther formique.

Le *silicium éthyle-trioxéthyle* s'obtient comme les deux corps précédents en traitant l'éther silicique $Si(OC^2H^5)^4$ par le zinc éthyle et le sodium. C'est le premier terme de la transformation et celui qui se produit avec le plus de facilité.

On peut l'obtenir aussi en faisant agir à chaud le zinc éthyle et le sodium sur la monochlorhydrine éthylsilicique $Si(OC^2H^5)^3Cl$. La réaction s'effectue sans difficulté et l'on isole le produit par distillation fractionnée.

Ce corps est liquide; son odeur rappelle celle de l'éther silicique.

Il bout à 159°-160°.

Sa densité de liquide à zéro est égale à 0,9207.

Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 6,92; théorie, 6,55.

Ce corps est insoluble dans l'eau qui ne l'attaque qu'avec une grande lenteur. Lorsqu'il reste exposé, pendant un certain temps, au contact de l'air humide, il se transforme petit à petit en produits bouillant à des températures élevées. On n'est pas encore parvenu à en isoler des corps définis.

L'alcool et l'éther le dissolvent sans l'altérer.

L'acide sulfurique concentré le décompose en s'emparant des résidus alcooliques.

L'acide azotique ne l'oxyde qu'avec difficulté, et, pour que la destruction de la molécule soit complète, il faut porter la température au-dessus de 200 degrés.

La transformation la plus importante que puisse subir le silicium éthyle-trioxéthyle est celle que lui font subir les alcalis qui donnent naissance à l'acide éthylsilicique $Si(C^2H^5)O^2H$ qu'on appelle communément acide silicopropionique. Cette réaction ne s'accomplit qu'avec une difficulté très marquée; ainsi l'ammouiaque alcoolique, la potasse alcoolique n'agissent qu'incomplètement. Il faut avoir recours à une lessive de potasse concentrée et chaude; une vive réaction se déclare au moment de l'attaque et, finalement, on trouve les matières disposées en deux couches; on traite par l'eau qui dissout la presque totalité du produit. L'acide silicopropionique peut ensuite être précipité par l'acide chlorhydrique.

La transformation du silicium éthyle-trioxéthyle en acide éthylsilicique ou silicopropionique s'effectue avec plus de facilité par l'action de l'acide iodhydrique aqueux. Il suffit de chauffer doucement pour qu'il se produise de l'iodure d'éthyle, de l'eau et l'acide susdit.

Le perchlorure de phosphore attaque facilement le silicium éthyle-trioxéthyle. On a isolé, parmi les produits formés, un composé $Si(C^2H^5)(OC^2H^5)^2Cl$.

Les chlorures d'acides organiques (acétique et benzoïque) agissent plus difficilement. Les éthers alcooliques de ces acides se forment ainsi qu'un composé qui paraît être $Si(C^2H^5)Cl^3$.

---

# SILICIUM ÉTHYLE-TRIOXYMÉTHYLE

$Si(C^2H^5)(OCH^3)^3$.

Ce corps est appelé communément *Éther méthyl-silicopropionique tribasique*.

On l'obtient en faisant réagir le zinc éthyle et le sodium sur le silicate de méthyle ou silicium oxyméthyle $Si(OCH^3)^4$; il y a remplacement d'un des groupes oxyméthyles par un groupe éthyle du zinc éthyle. La réaction s'accomplit à chaud avec facilité. Ce corps est liquide. Il bout à 125°-126°.

Sa densité à zéro est de 0,9747.

Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 5,05; théorie, 5,1.

Ce corps est beaucoup moins stable que le précédent. Il est insoluble dans l'eau, mais celle-ci l'attaque plus rapidement que le composé éthylique correspondant. Les bases qui n'attaquaient celui-ci qu'avec difficulté le transforment plus aisément; et ainsi par une digestion de 12 à 14 heures avec de l'ammoniaque aqueuse, on obtient une gelée formée d'acide éthylsilicique ou silicopropionique.

Il réagit très vivement avec l'acide iodhydrique en solution aqueuse concentrée; il se forme un produit solide (probablement toujours le même acide) et de l'iodure de méthyle.

# SILICIUM MÉTHYL-TRIOXÉTHYLE

$Si(CH^3)(OC^2H^5)^3$.

Ce corps est appelé communément *éther silico-acétique tribasique*.

On l'obtient en chauffant du zinc méthyle, du sodium et du silicate d'éthyle $Si(OC^2H^5)^4$, en tubes scellés. Il faut chauffer à des températures successivement croissantes jusqu'à 300. Il faut avoir soin d'ouvrir fréquemment les tubes, car il se dégage de grandes quantités de gaz. Il y a, comme on voit, substitution d'un groupe méthyle ($CH^3$) à un des groupes oxéthyles ($OC^2H^5$) du silicate d'éthyle.

Le composé $Si(CH^3(OC^2H^5)^3$ est liquide. Il bout à 145°-150°.

Sa densité à zéro est de 0,9283.

Sa densité de vapeur expérimentale est de 5,9; théorie, 6,1.

Il est insoluble dans l'eau, qui le décompose lentement. Il est soluble dans l'alcool.

Traité par l'acide iodhydrique aqueux, il donne un corps solide, blanc, qui constitue l'acide méthylsilicique $Si(CH^3)O^2H$, qu'on appelle communément acide silico-acétique.

---

# SILICIUM PHÉNYL-TRIOXÉTHYLE

$Si(C^6H^5)(OC^2H^5)^3$.

Ce composé est appelé communément *orthosilicobenzoate d'éthyle* ou *éther silicobenzoïque tribasique*.

On prépare ce composé en décomposant par l'alcool le trichlorure de silicium phényle $Si(C^6H^5)Cl^3$. Les trois atomes de chlore sont remplacés par trois groupes oxéthyles.

Le composé $Si(C^6H^5)(OC^2H^5)^3$ est un liquide incolore, doué d'une odeur éthérée et pénétrante.

Il bout à 237°.

Sa densité est à zéro de 1,0133; à 10° de 1,0055. Il est soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool, presque insoluble dans l'eau. Au contact de celle-ci, il se transforme en produits bouillant à des températures élevées et qui paraissent être des dérivés condensés, à la fois alcooliques et phénylés.

L'acide iodhydrique le transforme facilement en acide phénylsilicique $Si(C^6H^5)O^2H$ ou acide silicobenzoïque.

La potasse alcoolique dissout et décompose aisément le silicium-phényl-trioxéthyle en donnant aussi naissance à l'acide précédent.

---

# HYDRURE DE SILICIUM TRIOXÉTHYLE

$SiH(OC^2H^5)^3$.

Ce composé est appelé communément *éther siliciformique tribasique*. Il a été découvert et étudié par MM. Friedel et Ladenburg. On voit aisément que ce corps se rattache aux précédents par le remplacement d'un radical hydrocarboné par un atome d'hydrogène. On voit aussi qu'on peut le rapprocher de l'éther de Kay $CH(OC^2H^5)^3$, en supposant que l'atome de charbon qui forme la clef de l'édifice moléculaire est remplacé par un atome de silicium.

On l'obtient en décomposant le silici-chloroforme par l'alcool éthylique rigoureusement absolu. On effectue cette réaction en laissant tomber l'alcool goutte à goutte et lentement dans le silici-chloroforme. Il se produit un vif dégagement d'acide chlorhydrique. Lorsque la quantité théorique d'alcool a été ajoutée, c'est-à-dire 3 molécules pour 1 molécule de silici-chloroforme, on chauffe doucement pendant un petit moment, puis l'on distille en fractionnant les produits. Il importe d'opérer à l'abri de l'humidité. Ce corps $SiH(OC^2H^5)^3$ est un liquide limpide; il est doué d'une odeur assez agréable qui rappelle celle du silicate d'éthyle. Il bout à 134°-137°. Ses réactions sont assez différentes de celles des corps précédents. En effet, ceux-là réagissaient exclusivement par leurs résidus alcooliques; tandis que celui-ci contenant un atome d'hydrogène, uni au silicium et bien plus facile à séparer que les radicaux hydrocarbonés, réagit aussi bien par cet hydrogène que par les résidus alcooliques. Ainsi l'eau le décompose lentement avec dégagement d'hydrogène, formation d'alcool et de silice.

L'ammoniaque, la potasse exercent une action destructive semblable, mais elles l'effectuent avec plus de rapidité.

Sa vapeur est douée d'une inflammabilité assez grande, mêlée à l'air elle détone lorsqu'on l'enflamme.

La plus importante des réactions de ce composé est celle du sodium qui, grâce à un mode d'action inexpliqué jusqu'à présent, transforme le composé $SiH(OC^2H^5)^3$ en hydrogène silicié gazeux et en silicate d'éthyle. Cette bizarre réaction a été décrite en détail à propos de l'hydrogène silicié.

## TABLEAU

Le tableau suivant réunit tous les corps précédents, et permet quelques comparaisons intéressantes :

| Formules. | Point d'ébullition. | | Densité. |
|---|---|---|---|
| $Si(C^2H^5)^4$ | 152°,5 | | 0,8341 |
| $Si(C^2H^5)^3(OC^2H^5)$ | 153° | | 0,8403 |
| $Si(C^2H^5)^2(OC^2H^5)^2$ | 155°,8 | | 0,8752 |
| $Si(C^2H^5)(OC^2H^5)^3$ | 159°,5 | | 0,9207 |
| $Si(OC^2H^5)^4$ | 165°,5 | | 0,9676 |
| $Si(C^2H^5)(OCH^3)^3$ | 125° | 11°,5×3 | 0,9747 |
| $Si(C^2H^5)(OC^2H^5)^3$ | 159°,5 | | 0,9207 |
| $SiH(OC^2H^5)^3$ | 136° | 12° | |
| $Si(C^2H^5)(OC^2H^5)^3$ | 148° | | 0,9283 |
| $Si(CH^3)(OC^2H^5)^3$ | 159°,5 | 11°5 | 0,9207 |
| $Si(C^6H^5)(OC^2H^5)^3$ | 237° | | 1,0133 |

On voit dans la première partie du tableau, où tous les corps renferment la même quantité de silicium et d'éthyle, mais où des atomes successifs d'oxygène s'ajoutent, combien est faible l'élévation du point d'ébullition pour chaque atome d'oxygène ajouté. On voit aussi que la densité augmente en même temps que l'addition d'oxygène.

En comparant la deuxième et la troisième partie du tableau, on voit que l'élévation du point d'ébullition, à chaque augmentation d'un groupe $CH^2$, est le même, que cette augmentation s'effectue dans un radical hydrocarboné uni au silicium ou dans un résidu alcoolique.

On voit aussi que dans ces deux cas la densité diminue pendant que le poids moléculaire augmente.

---

## HYDRURE DE SILICIUM TRIÉTHYLE

$Si(C^2H^5)^3H$.

Ce composé est appelé communément *hydrure de silicoheptyle*. Il prend naissance dans l'action du zinc éthyle et du sodium sur l'oxyde de silicium triéthyle

$[Si(C^2H^5)^3]^2O$. La réaction s'effectue avec énergie; elle donne naissance à du silicium éthyle ordinaire $Si(C^2H^5)^4$ et au corps en question. Sa formation résulte d'une élimination non seulement d'eau, mais d'éthylène.

L'hydrure de silicium triéthyle est liquide; il est doué d'une odeur qui rappelle celle des hydrocarbures du pétrole.

Il bout à 107°.

Sa densité à zéro est de 0,7510.

Sa densité de vapeur expérimentale est de 4,10, la théorie indique 4,01.

Ce corps est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'existence dans sa molécule d'un atome d'hydrogène uni au silicium le doue de propriétés assez énergiques.

Ainsi l'hydrure de silicium triéthyle est attaqué avec violence par l'acide azotique fumant dès la température ordinaire. Il est dissous par l'acide sulfurique fumant, qui l'attaque en dégageant de l'acide sulfureux. Lorsqu'on étend d'eau, on voit se séparer une huile constituée en majeure partie par de l'oxyde de silicium triéthyle $[Si(C^2H^5)^3]^2O$; dans les portions inférieures on trouve du triéthylsilicol $Si(C^2H^5)^3(OH)$ en faible proportion.

Le brome réagit avec une grande énergie; il y a dégagement d'acide bromhydrique et formation du bromure de silicium triéthyle $Si(C^2H^5)^3Br$.

---

# CHLORURE DE SILICIUM TRIÉTHYLE

$Si(C^2H^5)^3Cl$

Ce corps, qu'on appelle souvent *chlorure de silicoheptyle*, prend naissance lorsque l'on fait réagir le chlorure d'acétyle sur le silicium triéthyle-oxéthyle $Si(C^2H^5)^3(OC^2H^5)$. Pour effectuer cette réaction il faut chauffer à 180°; en purifiant par distillation on obtient de l'éther acétique et le corps mentionné.

Le chlorure de silicium triéthyle $Si(C^2H^5)^3Cl$ constitue un liquide fumant à l'air.

Il bout à 143°,5.

Sa densité de liquide à zéro est de 0,9429.

Il brûle avec une flamme verdâtre en laissant un résidu de silice.

Il est décomposé lentement par l'eau. Sa solution aqueuse donne immédiatement un précipité de chlorure avec le nitrate d'argent.

L'alcool froid ne paraît pas l'attaquer. L'ammoniaque le décompose immédiatement en donnant naissance au triéthylsilicol $Si(C^2H^5)^3(OH)$.

Le *bromure de silicium triéthyle*. $Si(C^2H^5)^3$ Br possède des propriétés tout à fait analogues à celles du chlorure. Il s'obtient en traitant par le brome l'hydrure de silicium triéthyle $Si(C^2H^5)^3H$. C'est un liquide jaunâtre, fumant à l'air, bouillant à 159°-163°.

# HYDRATE DE SILICIUM TRIÉTHYLE OU TRIÉTHYLSILICOL

$Si(C^2H^5)^3(OH)$.

Cet important dérivé du silicium a été découvert par M. Ladenburg. Il présente le grand intérêt de posséder une fonction nettement alcoolique, quoique le résidu d'eau dont l'hydrogène est éthérifiable soit uni à l'atome de silicium. C'est en somme un alcool silicique tertiaire, ainsi que le montre la formule développée suivante :

$$\begin{array}{c} (C^2H^5) \\ | \\ (C^2H^5)-Si-(OH) \\ | \\ (C^2H^5) \end{array}$$

En fait de dérivés de cet alcool on connaît l'éther même, produit par perte d'eau, c'est l'oxyde de silicium triéthyle $(C^2H^5)^3Si-O-Si(C^2H^5)^3$.

On connaît l'éther éthylique, qui n'est autre que le silicium triéthyle-oxéthyle $(C^2H^5)^3Si(OC^2H^5)$ ;

Les éthers chlorhydrique et bromhydrique, qui ne sont autres que les chlorure et bromure de silicium triéthyle $Si(C^2H^5)^3Cl$ et $Si(C^2H^5)^3Br$ ;

L'éther acétique $Si(C^2H^5)^3(OC^2H^3O)$ ;

Le dérivé sodique $Si(C^2H^5)^3ONa$.

Pour préparer le triéthylsilicol on décompose le chlorure de silicium triéthyle par l'ammoniaque aqueuse; il faut avoir soin de refroidir la liqueur, car tout échauffement, pendant que la réaction s'effectue, produit une déshydratation partielle avec formation d'une quantité correspondante d'oxyde de silicium triéthyle.

On peut encore employer l'éther acétique $Si(C^2H^5)^3(OC^2H^3O)$, qu'on décompose d'abord par l'eau, puis par ébullition avec une solution très étendue de carbonate de soude. Dans le premier comme dans le second cas, le triéthylsilicol vient surnager la liqueur aqueuse à l'état de couche liquide insoluble. On décante cette couche, on la distille et on recueille ce qui passe vers 155°.

### PROPRIÉTÉS

Le triéthylsilicol se présente sous l'aspect d'un liquide huileux incolore; il est doué d'une forte odeur camphrée.

Il bout à 153°-154°.

Sa densité à zéro est 0,8709.

Sa densité de vapeurs a été trouvée égale à 4,30, puis à 4,67; la théorie indique 4,57.

Ce corps est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il brûle avec une flamme éclairante.

Il n'est pas attaqué par l'acide chromique ni par le permanganate de potasse.

Il réagit sur l'anhydride phosphorique en se transformant en oxyde de silicium triéthyle qu'on isole par addition d'eau, dessiccation et rectification.

Il agit de la même façon sur l'acide sulfurique concentré. Cette réaction a ceci d'intéressant qu'elle est réversible ; en effet, si l'on dissout de l'oxyde de silicium triéthyle dans de l'acide sulfurique concentré, qu'on étende d'eau, qu'on sépare la couche huileuse et qu'on la distille, on y trouve une certaine quantité de triéthylsilicol produit. Il y a donc eu là un phénomène d'hydratation analogue à la décomposition de l'acide éthylsulfurique par l'eau avec régénération d'alcool éthylique.

L'acide sulfurique fumant agit d'une façon différente ; la réaction est vive à chaud, il y a dégagement de gaz combustibles d'acide sulfureux et formation d'acide éthylsilicique ou silicopropionique $Si(C^2H^5)O^2H$.

Le brome n'agit pas à froid sur le triéthylsilicol ; à chaud il est absorbé et il se dégage de l'acide bromhydrique. Le dérivé bromé n'a pas pu être isolé ; il se décompose à la distillation.

Lorsqu'on chauffe à 180°-200° une solution aqueuse concentrée d'acide iodhydrique avec le triéthylsilicol, il paraît se former l'oxyde de silicium diéthyle $SiO(C^2H^5)^2$ et de l'hydrure d'éthyle.

Le sodium se dissout dans le triéthylsilicol ou mieux dans sa solution éthérée en dégageant de l'hydrogène. Il se dépose au bout d'un certain temps une masse blanche, déliquescente ; elle est généralement amorphe, mais on l'a cependant obtenu aussi cristallisée en prismes à 4 pans. C'est le dérivé sodique $Si(C^2H^5)^3ONa$. De même que les alcoolates ordinaires il possède la propriété de fixer l'acide carbonique pour former un composé particulier. Ainsi, si l'on fait passer un courant de ce gaz dans la solution éthérée du dérivé sodique, on obtient le composé $Si(C^2H^5)^3OCO^2Na$ sous forme d'une matière blanche, amorphe, déliquescente, très instable. L'eau la décompose en carbonate de soude et silicol. La chaleur la décompose en carbonate de soude et oxyde de silicium triéthyle.

## ACÉTATE

Le chlorure d'acétyle réagit vivement après quelques minutes sur le triéthylsilicol, mais on n'a pas pu par ce procédé obtenir à l'état pur l'acétate qui s'est formé. Lorsqu'on veut obtenir ce composé, il faut chauffer à 250° l'anhydride acétique avec le silicium triéthyle-oxéthyle ; il se forme d'une part de l'acétate d'éthyle et d'autre part l'acétate du silicol $Si(C^2H^5)^3(OC^2H^3O)$.

Cet acétate est liquide ; il est doué d'une odeur éthérée légèrement camphrée. Il bout à 168°.

Sa densité à zéro est 0,9039.

Sa densité de vapeur expérimentale est 5,70 ; théorie, 6,02.

Il est décomposé par l'eau.

# OXYDE DE SILICIUM TRIÉTHYLE

$[Si(C^2H^5)^3]^2O$.

On appelle aussi ce corps *oxyde de silicoheptyle*. On a vu que c'est l'éther formé par la déshydratation du triéthylsilicol. Il se produit avec une grande facilité et dans un grand nombre de réactions. Ainsi, il prend naissance toutes les fois qu'une réaction qui devrait produire le triéthylsilicol s'effectue avec échauffement en présence d'un corps tant soit peu déshydratant : il se forme en vertu de réactions moins régulières lorsqu'on décompose le silicium éthyle bromé par la potasse ou le silicium éthyle bichloré par l'acétate de potasse. Il se forme en petites quantités dans la préparation du silicium éthyle. Il se forme encore dans la réduction du silicium triéthyle-oxéthyle par l'acide iodhydrique. Enfin il prend naissance, en vertu d'une double décomposition régulière, lorsqu'on traite l'oxychlorure de silicium $(SiCl^3)^2O$ par le zinc éthyle, et qu'on chauffe à 180-200°.

Le procédé de préparation qui paraît exiger le moins de dépenses de temps et de produits longs à préparer est celui qui consiste à traiter soit le dérivé bromé du silicium éthyle par la potasse, soit le mélange des dérivés monochlorés et bichlorés par l'acétate de potasse. Dans tous les cas, après avoir étendu d'eau pour pouvoir recueillir le liquide silicique insoluble qui vient à la surface, on traite celui-ci par l'acide sulfurique concentré, qui dissout l'oxyde de silicium triéthyle. On étend d'eau ; on recueille la couche qui vient surnager et l'on rectifie à point fixe.

L'oxyde de silicium triéthyle $(C^2H^5)^3Si—O—Si(C^2H^5)^3$ est un liquide huileux. Son odeur, assez souvent désagréable lorsqu'on le prépare à l'aide des dérivés bromés ou chlorés, est due à des impuretés, car il ne la possède pas lorsqu'on le prépare par d'autres procédés.

Il bout à 232-235° d'après certaines données ; à 224-229 d'après d'autres.

Sa densité à zéro est de 0,8851.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide sulfurique concentré. L'eau le précipite inaltéré de cette solution, à l'exception d'une petite proportion qui s'est hydratée et transformée en triéthylsilicol.

L'acide iodhydrique en solution aqueuse concentrée paraît le transformer en oxyde de silicium diéthyle $SiO(C^2H^5)^2$.

Il est attaqué à chaud par le chlorure d'acétyle avec formation d'acétate de silicium triéthyle $Si(C^2H^5)^3(OC^2H^3O)$ et de chlorure de silicium triéthyle $Si(C^2H^5)^3Cl$.

# OXYDE DE SILICIUM DIÉTHYLE

$SiO(C^2H^5)^2$.

Ce corps est également appelé *oxyde de silicopentyle* et *silicodiéthylacétone*. Il a été obtenu dans plusieurs réactions, mais ses propriétés exactes sont encore assez peu définies.

Un corps dont la composition répond à cette formule a d'abord été obtenu par MM. Friedel et Crafts en oxydant incomplètement le silicium éthyle $Si(C^2H^5)^4$. On sait que ce corps résiste énergiquement aux agents d'oxydation. Néanmoins, lorsqu'on le fait bouillir pendant très longtemps dans un appareil à reflux entièrement en verre avec de l'acide azotique fumant, on voit une certaine quantité de vapeurs nitreuses se dégager. On lave à l'eau; on traite par l'éther, dans lequel la majeure partie du produit est soluble. On obtient ainsi, après filtration et évaporation de la liqueur éthérée, un liquide visqueux qu'il n'a pas été possible de distiller. Les nombres que ce corps a fournis à l'analyse s'accordent sensiblement avec la formule $SiO(C^2H^5)^2$.

M. Ladenburg a obtenu un corps analogue en décomposant par l'eau le dichlorure de silicium diéthyle $Si(C^2H^5)^2Cl^2$. Une double décomposition régulière s'effectue, un atome d'oxygène venant se substituer à deux atomes de chlore. Le corps obtenu dans cette réaction se présente sous la forme d'un sirop épais inodore, ne se solidifiant pas à $-15^\circ$, bouillant bien au delà du point d'ébullition du mercure. Une analyse conduit approximativement à la formule ci-dessus. Traité par la potasse, il se transforme en acide éthylsilicique (silicopropionique) et acide acétique.

Le même corps paraît se produire en même temps que l'iodure d'éthyle par l'action d'une solution aqueuse concentrée d'acide iodhydrique sur le composé $Si(C^2H^5)^2(OC^2H^5)^2$.

On voit que les propriétés de ce corps sont encore très mal connues; il est probable, mais non démontré, que les différents corps obtenus sont identiques. Rien ne prouve non plus que l'on n'a pas affaire à un polymère de la formule ci-dessus.

## ACIDES ORGANOSILICIQUES

On connaît plusieurs dérivés organiques du silicium qui possèdent des fonctions acides et contiennent en même temps des radicaux hydrocarbonés dans leurs molécules. On peut les considérer soit comme dérivant de l'acide bisilicique $SiO(OH)^2$ par substitution d'un radical hydrocarboné monoatomique à l'un des oxhydryles; soit comme dérivant de divers acides organiques par substitution d'un atome de silicium au carbone dans le groupe fonctionnel $CO^2H$.

# ACIDE MÉTHYLSILICIQUE OU SILICO-ACÉTIQUE

$(CH^3)SiO^2H$.

Ce composé s'obtient en traitant le silicium méthyle-trioxéthyle $Si(CH^3)(OC^2H^5)^3$ par une solution aqueuse et concentrée d'acide iodhydrique.

C'est un corps solide, amorphe, combustible, insoluble dans l'eau et dans l'éther. Il est soluble dans les alcalis concentrés.

Les nombres que l'analyse assigne pour sa composition sont voisins de ceux théoriques, mais indiquent la présence d'un petit excès de silice.

---

# ACIDE ÉTHYLSILICIQUE OU SILICOPROPIONIQUE

$(C^2H^5)SiO^2H$.

Ce composé s'obtient en décomposant le silicium-éthyle-trioxéthyle $Si(C^2H^5)(OC^2H^5)^3$ soit par une solution de potasse soit par une solution aqueuse et concentrée d'acide iodhydrique. Dans le cas où l'on emploie l'acide iodhydrique, il faut chauffer doucement, et la réaction s'accomplit suivant l'équation suivante :

$$Si(C^2H^5)(OC^2H^5)^3 + 3HI = Si(C^2H^5)O^2H + 3C^2H^5I + H^2O.$$

Si l'on emploie la potasse pour préparer cet acide, on voit le corps silicié se dissoudre dans la lessive alcaline; on acidule alors très légèrement la liqueur par l'acide chlorhydrique, ce qui détermine la précipitation de l'acide silicopropionique. Il paraît bon d'ajouter du chlorhydrate d'ammoniaque à la solution, puis de neutraliser simplement par l'acide chlorhydrique.

L'analyse des produits obtenus par ces deux modes de décomposition indique que le corps n'est pas tout à fait pur. La quantité de silice obtenue est toujours en léger excès sur la valeur théorique.

On a obtenu un acide à peu près pur à l'aide du silicium éthyltrioxyméthyle $Si(C^2H^5)(OCH^3)^3$; par une digestion de 24 heures avec de l'ammoniaque aqueuse, il se transforme en une gelée transparente, fournissant par dessiccation à froid sur l'acide sulfurique une poudre blanche qui constitue l'acide à peu près pur. Ce dernier procédé lent s'appliquerait probablement aussi au composé éthylique, lequel est plus commode à préparer que le composé méthylique.

La constitution de cet acide se développe de la façon suivante :

$$\begin{array}{c} CH^3 - CH^2 - \underset{\underset{O}{\|}}{Si} - O - H \end{array}$$

L'acide éthylsilicique ou silicopropionique constitue une poudre blanche insoluble dans l'eau. Il est combustible et brûle en noircissant. Il est soluble dans la potasse et peut être précipité de nouveau de cette solution par l'acide chlorhydrique. La solution potassique, presque neutre, produit un précipité jaunâtre avec l'azotate d'argent ; ce précipité est soluble dans l'ammoniaque. Les propriétés de cet intéressant acide n'ont été étudiées, comme on voit, que d'une façon très peu détaillée.

---

# ACIDE PHÉNYLSILICIQUE OU SILICOBENZOIQUE

$(C^6H^5)SiO^2H$.

Ce composé s'obtient : 1° en décomposant le trichlorure de silicium phényle $Si(C^6H^5)Cl^3$ par l'eau ou l'ammoniaque; 2° en traitant le silicium phényltrioxéthyle $Si(C^6H^5)(OC^2H^5)^3$ par une solution aqueuse et concentrée d'acide iodhydrique. La réaction qui s'effectue est la même que pour le composé précédent. L'acide silicobenzoïque se présente, lorsqu'il est sec, sous l'aspect d'une poudre blanche presque insoluble dans l'eau ; il est un peu soluble dans l'alcool, assez soluble dans l'éther. Il est soluble dans les lessives alcalines.

### ANHYDRIDE

Lorsqu'on le dissout dans une solution de potasse faite dans l'alcool absolu, que l'on traite cette solution par un courant de gaz carbonique, puis qu'on évapore au bain-marie la liqueur filtrée, on obtient finalement une masse cassante. On purifie ce produit par des lavages à l'eau ; on le sèche à 100°. Il constitue alors l'anhydride silicobenzoïque ou phénylsilicique $[Si(C^6H^5)O]^2O$.

Cet anhydride est fort peu soluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool ; il est plus soluble dans l'éther, qui l'abandonne par l'évaporation en masses sphériques vitreuses et transparentes.

Lorsqu'on chauffe ce corps il fond d'abord simplement, puis, si l'on chauffe plus fort, il se détruit, émet des vapeurs combustibles et laisse un résidu noir.

Cet anhydride est soluble dans la potasse, et la solution n'est pas précipitée par l'acide chlorhydrique. Ce n'est que quand on ajoute de l'ammoniaque que celle-ci

détermine la précipitation d'acide phénylsilicique ou silicobenzoïque. Si l'on évapore la solution potassique, puis qu'on chauffe le résidu, il distille de l'eau et de la benzine.

---

## ACIDE CRÉSYLSILICIQUE OU SILICOTOLUIQUE

$(C^7H^7)SiO^2H$.

On obtient ce composé à l'aide du trichlorure de silicium crésyle $Si(C^7H^7)Cl^3$. Ce corps est décomposé lentement par l'eau pure, très vite par l'eau ammoniacale, et donne naissance à un produit blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther. La solution éthérée l'abandonne sous forme d'une huile qui se concrète peu à peu en une masse amorphe et dure; cette transformation est plus rapide si l'on chauffe au bain-marie. Séchée à 100°, cette substance donne à l'analyse des chiffres intermédiaires entre ceux qu'exigent les formules de l'acide crésylsilicique $Si(C^7H^7)O^2H$ et de son anhydride $[Si(C^7H^7)O]^2O$. Après dessiccation à 200°, l'analyse fournit les nombres qui concordent exactement avec cette dernière formule.

L'acide crésylsilicique $Si(C^7H^7)O^2H$ est un corps blanc. Il fond vers 150° sans décomposition. Il se transforme totalement en anhydride vers 200°. Chauffé plus fortement, il se décompose mais moins facilement que l'acide phénylsilicique, auquel il ressemble du reste beaucoup par son aspect et toutes ses propriétés.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther. Il se dissout avec facilité dans la potasse aqueuse lorsqu'il n'a pas été fondu.

---

## ANHYDRIDE MIXTE ACÉTOSILICIQUE

$Si(OC^2H^3O)^4$.

Ce composé est communément désigné sous le nom d'*anhydride mixte silico-acétique;* il vaut mieux adopter le nom d'acétosilicique, car l'autre prête à confusion avec le corps qui a été désigné ici sous le nom d'acide méthylsilicique et qu'on appelle communément acide silico-acétique.

L'anhydride mixte acétosilicique est difficile à classer d'une façon convenable, car il n'est l'analogue par sa fonction d'aucun des autres dérivés organiques du silicium.

La nature électronégative des résidus acétiques qu'il contient le rapproche surtout du tétrachlorure de silicium.

Ce corps a été découvert par MM. Friedel et Ladenburg et s'obtient en faisant réagir le tétrachlorure de silicium soit sur l'acide acétique cristallisable, auquel cas la réaction s'effectue suivant l'équation

$$SiCl^4 + 4(C^2H^4O)^2 = Si(OC^2H^3O)^4 + 4HCls$$

soit sur l'anhydride acétique, et la transformation s'effectue comme il suit :

$$SiCl^4 + 4(C^2H^3O)^2O = Si(OC^2H^3O)^4 + C^2H^3OCl.$$

La meilleure manière de réussir la préparation consiste à employer un mélange d'acide acétique monohydraté et d'anhydride acétique. On y ajoute un peu moins de la quantité théorique de chlorure de silicium, et l'on chauffe le tout dans un ballon surmonté d'un appareil destiné à condenser les vapeurs et à les faire refluer dans le ballon. On fait bouillir aussi longtemps qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. Par refroidissement on obtient quelquefois immédiatement, quelquefois seulement après un certain temps, une belle cristallisation d'anhydride mixte. On décante l'excès d'anhydride acétique et le chlorure d'acétyle formé. On lave avec de l'éther parfaitement desséché. Il suffit ensuite de faire passer un courant d'air sec sur le produit pour l'obtenir pur.

L'anhydride acétosilicique se présente en cristaux ou masses cristallines d'un beau blanc. C'est le seul dérivé organique de silicium qui ait été obtenu cristallisé. Le système cristallin n'a pas pu être déterminé avec exactitude, cependant plusieurs échantillons ont montré des prismes quadrangulaires surmontés d'un octaèdre aigu placé sur les arêtes du prisme.

Ce corps ne peut pas être distillé sous la pression atmosphérique. Vers 160 ou 170 degrés, il y a décomposition, distillation d'anhydride acétique et il reste un résidu formé de silice boursouflée. On peut le distiller sous pression réduite ; ainsi sous une pression de 5 à 6 millimètres de mercure il passe à la distillation, sans décomposition, à 148°. On l'obtient aussi en masses blanches cristallines qui fondent vers 110 degrés.

Ce corps est extrêmement avide d'eau : une partie de ce liquide tombant dans l'anhydride mixte, y produit le bruit d'un fer rouge plongé dans l'eau. Il se forme de l'acide acétique et de la silice gélatineuse.

L'anhydride acétosilicique est décomposé par l'alcool avec production d'éther acétique et de silice gélatineuse. Il se dissout dans l'éther anhydre sans être détruit par ce dissolvant et cristallise par le refroidissement d'une solution chaude. Si l'on chauffe la solution éthérée à 200° dans un tube scellé, il se produit une décomposition de la molécule en silice et anhydride acétique ; il ne se forme pas d'éther acétique ni d'éther silicique.

Le gaz ammoniac sec transforme l'anhydride acétosilicique en acétamide et silice hydratée.

Lorsqu'on emploie pour la préparation de l'anhydride mixte de l'acide acétique légèrement aqueux on obtient une masse gélatineuse qui doit renfermer les anhydrides mixtes correspondant aux acides polysiliciques.



# BIBLIOGRAPHIE

## POUR LE SILICIUM ET SES DÉRIVÉS

---

### Silicium libre et généralités.


Équivalent du silicium (Dumas), *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. LV.
Poids atomique (Friedel), *Ann. de phys. et de chim.*, 4e série, t. IX.
Poids atomique, *Poggendorff Annalen*. — *Répertoire de chimie pure*, t. I, *Bull. de la Soc. chim.*, t. IV et t. V.
Sur l'équivalent du silicium et sur ses analogies avec le carbone et le bore (Deville), *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. XLIX.
Du silicium et du charbon cristallisés, *Compt. rend. de l'Ac. des sciences*, t. XLII.
Du silicium et du titane (Deville), *Compt. rend.*, t. XL.
Isomorphisme des fluosilicates et des fluostannates. Poids atomique du silicium (Marignac), *Compt. rend.*, t. XLVI.
Mémoire sur le silicium (Deville). Sa place dans la classification des corps simples. — Préparation et propriétés des diverses variétés. — Silicium amorphe, sa fusion. — Action sur le platine. — Préparation par le chlorure de silicium et le sodium. — Par le fluorure de silicium. — Préparation par la pile. — Silicium graphitoïde. Silicium octaédrique. Sa cristallisation dans l'aluminium, *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. XLIX.
Nouveau moyen pour obtenir le silicium (Woehler), *Compt. rend.*, t. XLII.
Préparation du silicium cristallisé et propriété sous cet état (Woehler), *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. XLVII.
Préparation du silicium amorphe, *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. LII et t. LIII.
Formation du silicium cristallisé, *Poggendorff's Annalen*. t. XCVII.
Propriétés chimiques des diverses variétés, *Poggendorff's Annalen*, t. CVIII.
Action sur le verre, *Ann. de phys. et de chim.*, 4e série, t. V.
Sur une nouvelle forme cristalline du silicium (Deville), *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. XLIII.
Idem (Sénarmont), *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. XLVII.
Idem, *Compt. rend.*, t. XXXIX et t. XLII.
États allotropiques du silicium, *Poggendorff's Annalen*, t. LXI.
Densités du silicium (Winckler), *Poggendorff's Annalen*. Voir aussi les mémoires de Deville et de Woehler.
Spectre du silicium. — Raies dans le spectre électrique. — Raies dans la vapeur du chlorure, *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. LVII et 4e série, t. XXVIII. — *Bull. de la Soc. chim.*, t. XVI.
Chaleur spécifique du silicium sous les divers états, *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. LXIV. — *Répertoire de chim. pure*, t. IV. — *Bull. de la Soc. chim.*, t. XIII.
Chaleur de transformation, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XIII.
Volatilisation apparente du silicium, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XVI, et *Compt. rend.*, t. LXXIII.
Conductibilité électrique du silicium, *Bull. de la Soc. chim.*, et *Poggendorff's Annalen*.
Propriétés magnétiques du silicium, *Poggendorff's Annalen*, t. LXXIII.

### Siliciures métalliques.

Mémoire sur le silicium et les siliciures métalliques (Deville et Caron), *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. LXVII, et *Compt. rend.*, t. XLV.
Siliciures alcalins, *Bull. de la Soc. chim.*, t. II.
Siliciure de calcium, *Id.*, de magnésium, *Bull. de la Soc. chim.*, t. VI.
Siliciure de calcium (Woehler). *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. LXIX.
Mémoire sur les siliciures (Winckler), siliciure d'aluminium, de zinc, d'étain, de cuivre, de plomb, de mercure, de bismuth, d'antimoine, d'argent, d'or, de platine, *Bull. de la Soc. chim.*, t. II.
Siliciure de magnésium (Woehler). — Préparation. — Emploi pour obtenir l'hydrogène silicié. — Composition, *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. LIV. — *Bull. de la Soc. chim.*, t. VI.
Siliciure de manganèse (Woehler), Préparation. — Propriétés. — Action de l'acide fluorhydrique, *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. LIII, t. LIV et t. LIX.
Siliciure de fer, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXXII.
Étude calorimétrique des siliciures de fer et de manganèse (Troost et Hautefeuille), *Ann. de phys. et de chim.*, 5e série, t. IX. *Compt. rend.*, t. LXXXI. — *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXV.
Le silicium dans la fonte et dans l'acier, *Compt. rend.*, t. LXII. État, répartition et dosage, *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. LII, 4e série, t. XXII; 5e série, t. V; — *Bull. de la Soc. chim.*, t. I, t. VI, t. XIII, t. XXII, t. XXIX, t. XXXIV, t. XXXV.
Siliciure de cuivre, préparation par fusion des éléments, *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. LXVII. — Préparation par l'action de l'hydrogène silicié sur les sels de cuivre, *même recueil*, t. LIV.
Siliciure d'argent, *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. LVI.
Siliciure de platine (Boussingault), *Compt. rend.*, t. LXXXII. — *Ann. de phys. et de chim.*, 5e série, t. VIII.
Même sujet, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXV et t. XXVI.

### Silice.

Sur les différents états de la silice (H. Rose), Silice cristallisée, quartz, silice compacte, silice amorphe. — Sur les différences qui caractérisent la silice cristallisée et les silices amorphes. — Influence d'une température de 2000° sur les diverses variétés de silice, *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. LVIII.
Fusion de la silice dans un creuset de graphite (Deville), *Ann. de phys. et de chim.*, 4e série, t. XLVI.
Sur le dimorphisme de la silice cristallisée, *Compt. rend.*, t. XLVII et t. LXVIII.
Densités de la silice amorphe et cristalline, *Poggendorff's Ann.*, t LXVII et t. LXVIII.
Sur les méthodes employées pour faire cristalliser la silice (Roze), *Ann. de phys. et de chim.*, t. LVIII.
Études sur la cristallisation de la silice par voie sèche (Hautefeuille), *Compt. rend.*, t. LXXXVI.
Reproduction de la tridymite, du quartz, *Bull. de la Soc. de min.*, t. I.
Reproduction artificielle du quartz (Sénarmont), *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. XXXII.
Reproduction du quarz (Friedel et Sarrasin), *Bull. de la Soc. min.*, t. III.
Tridymite, *Poggendorff's Annalen*, t. CXXXIII, t. CXXXV, t. CXXXVIII, t. CXXXIX, t. CXL.
Asmannite, *Bull. de la Soc. Min.*, t. I, et *Poggendorff's Annalen.*
Sur les états isomériques de l'acide silicique et sur la polyatomicité des acides (Fremy), *Compt. rend.*, t. LXIV, *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. XXXVIII.
Silice colloïdale (Graham). — Préparation de l'acide silicique soluble par dialyse. Propriétés, *Poggendorff's Annalen*, t. CXXIII, et *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. LXV.
Pectisation, hydrate liquide et hydrate gélatineux; hydrosol et hydrogel. — Alcosol et alcogel. — Sulfogel. — Action de la glycérine, *même recueil*, 4e série, t. III.
Silice hydratée. — Divers états. — Constitution des hydrates et des sels. — Formules, *Répertoire de chimie pure*, t. II, t. IV et t. V. — *Bull. de la Soc. chim.*, t. VII, t. XIX, t. XXXVI.
Préparation d'hydrates silicique à l'état pulvérulent et gélatineux, *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. LVIII.
Silice provenant de la décomposition du sulfure de silicium par l'eau (Fremy), *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. XXXVIII.
Sur les propriétés de la silice (Doveri), *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. XXI.
Sur l'hyalite et sur les opales (Fremy), *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. XXXVIII.
Sur l'hyalithe et l'hydrophane (Ebelmen), *Compt. rend.*, t. XXI et t. XXV.
Hydrate silicique, transparent obtenu par l'action de l'acide oxalique sur les silicates alcalins (Monier), *Compt. rend.*, t. LXXXV, t. LXXXVI.

Sur un état particulier de la silice (Marchand), *Ann. de phys. et de chim.*, 5e série, t. I.
Sur certaines altérations des agates et des silex (Friedel). *Compt. rend.*, t. LXXI.
Production électrique de la silice hydratée (Becquerel), *Compt. rend.*, t. LIII.
Chaleur de combinaison du silicium avec l'oxygène (Troost et Hautefeuille), *Ann. de phys. et de chim.*, 5e série, t. IX. — *Compt. rend.*, t. LXX, et *Bull. de la Soc. chim.*, t. XIII.
Chaleur dégagée pendant la neutralisation de la silice par la soude (Thomsen), *Poggendorff's Annalen*, t. CXXXIX.
Chaleur dégagée par la réaction de l'acide fluorhydrique sur la silice (Thomsen), *Poggendorff's Annalen*, t. CXXXIX.
Sur une combinaison d'acide phosphorique et de silice par MM. Hautefeuille et Margottet, *Compt. rend.*, t. XCVI.
Action de la silice à haute température sur le carbonate de soude (Mallard), *Compt. rend.*, t. LXXV, et *Ann. de phys. et de chim.*, 4e série, t. XXVIII.
Action de la silice sur les fluorures d'aluminium et de zirconium, *Ann. de phys. et de chim.*, 4e série, t. V.
Solubilité de la silice dans le carbonate de soude, *Répertoire de chimie pure*, t. II.
Solubilité dans l'acide chlorhydrique, *même recueil*, t. II, et *Répertoire de chimie appliquée*, t. I.
Action du potassium sur la silice, *Répert. de chimie pure*, t. III.
Action du perchlorure de phosphore, *même recueil*, t. I.
Action des carbonates alcalins, *même recueil*, t. III.
Silice gélatineuse employée comme membrane de dialyse, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXXIII.
Pouvoir absorbant de la silice précipitée. — Pouvoir absorbant des silices solides pour les couleurs d'aniline, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXXIII.
Sur la verse des blés et la silice (Gueymard), *Compt. rend*, t. XLIX.
Sur l'épuisement du sol en silice soluble considéré comme cause de la verse des blés (Régimbeau). *Compt. rend.*, t. L.
De l'importance de la silice dans les terres à blé (Bousquet), *Compt. rend.*, t. XLIX.
La verse des blés et la silice (Isidore Pierre), *Compt. rend.*, t. LXIII.
Importance de la silice pour la nutrition de l'avoine, *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. XXXII.
Purification du jus de betterave par la silice, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXXV.

## Quartz.

Mémoire sur la cristallisation et la structure intérieure du quartz et de ses variétés (Descloizeaux), *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. XLVII, et *Compt. rend.*, t. XLVII.
Recherches physiques et cristallographiques sur le quartz (Descloizeaux), *Compt. rend.*, t. XL.
Sur les anomalies que présentent les cristaux de quartz, *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. XLIX.
Sur la coloration du quartz enfumé, *Ann. de phys. et de chim.*, 4e série, t. XXVI.
Sur la densité du quartz, *Ann. de phys. et de chim.*, 4e série, t. II.
Sur la densité du quartz après fusion (Ch. Sainte-Claire Deville), *Compt. rend.*, t. XL.
Sur la densité du quartz, *Poggendorff's Annalen*, t. CXXI.
Chaleur spécifique du quartz, *Poggendorff's Annalen*, t. CXX.
Conductibilité pour la chaleur, *Ann. de phys. et de chim.*, 4e série, t. XXIX.
Études sur la dilatation du quartz sous l'influence de la chaleur (Fizeau), *Ann. de phys. et de chim.*, 4e série, t. II, et 4e série, t. VIII.
Dilatation du quartz sous l'influence de la chaleur, *Poggendorff's Annalen*, t. CXXIII, t. CXXVIII, t. CXXXV.
Coefficient de dilatation du quartz dans la direction de l'axe, *Poggendorff's Annalen*, t. CVI.
Coefficient de dilatation cubique du quartz (Thoulet), *Compt. rend.*.
Vitesse de la lumière dans le quartz, *Ann. de phys. et de chim.*, 4e série, t. XXV.
Indices de réfraction, *Ann. de phys. et de chim.*, 4e série, t. II.
Indices de réfraction pour les raies de Fraunhofer, *Poggendorff's Annalen*, t. CXII, et t. CXL.
Variation des indices de réfraction avec la température, *Poggendorff's Annalen*, t. CXXIII.
Recherches sur la double réfraction du quartz échauffé, *Ann. de phys. et de chim.*, 4e série, t. II.
Pouvoir rotatoire du quartz, *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. XXXIV.
Dispersion de la lumière par la rotation du plan de polarisation, *Ann. de phys. et de chim.*, 4e série, t. III.
Variation du pouvoir rotatoire du quartz avec la température (Joubert).
Influence de la compression sur les propriétés optiques, *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. LVII.
Relation entre la forme extérieure des cristaux de quartz et leur pouvoir rotatoire, *Poggendorff's Annalen*, t. CXXXVII.

Sur la piézo-électricité du quartz (J. et P. Curie), *Bull. de la Soc. min.*, t. II. — *Compt. rend.*, t. XCI, t. XCII, t. XCIII. *Journal de physique*, 1881.
Pyro-électricité du quartz (Friedel), *Bull. de la Soc. min.*, t. II.
Pyro-électricité du quartz (Hauckel), *Poggendorff's Annalen*,
Pyro-électricité du quartz (Friedel et Curie), *Bull. de la Soc. min.*, t.V, et *Compt. rend.*, t. XCVI.
Pyro-électricité du quartz (Kundt).
Piezo-électricité et pyro-électricité du quartz (Rontgen).
Déformations électriques du quartz (J. et P. Curie), *Compt. rend.*, t. XCIII et t. XCV.
Déformation électrique du quartz (Kundt).
Pour la partie minéralogique voir aux mêmes renvois généraux que pour les silicates.

## Silicates.

Études sur les silicates, *Ann. de phys. et de chim.*, 4e série, t. IV.
Recherches sur les silicates (Fremy), *Compt. rend.*, t. XLIII.
Recherches sur les produits de décomposition des silicates (Ebelmen), *Compt. rend.*, t. XXII.
Fusibilité des silicates, *Répert. de chim. appliq.*, t. V.
Réactions des silicates alcalins et des sels métalliques, *Ann. de phys. et de chim.*, 4e série, t. XXX.
Action des alcalis sur les silicates. Action de divers réactifs sur les silicates naturels, *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. XLI et t. LVIII.
Alcalinité des silicates de magnésie, *Compt. rend.*, t. LXXXVII.
Sur la constitution des silicates, *Répertoire de chimie pure*, t. II; *Bull. de la Soc. chim.*, t. V et t. VII.
Silicates de sodium, *Bull. de la Soc. chim.*. t. XVII, t. XVIII, t. XIX.
Silicates alcalins, *Répertoire de chimie appliquée*, t. III, t. V. — *Bull. de la Soc. chim.*, t. III, t. XVIII, t. XXVII.
Silicates de lithine (Hautefeuille et Margottet), *Bull. de la Soc. min.*, t. IV.
Silicate d'ammoniaque, *Répertoire de chimie appliquée*, t. II.
Silicate de calcium, *Répertoire de chimie appliquée*, t. I, t. V. — *Bull. de la Soc. chim.*, t. V. — *Ann. de phys. et de chim.*, 4e série, t. VII.
Silicate de baryum, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXVIII. — *Compt. rend.*, t. LXXXIII (Pisani); *Compt. rend.*, t. XCII (Lechatelier).
Silicate de magnésie, *Bull. de la Soc. chim.*, t. III, et *Répertoire de chimie appliquée*, t. I.
Silicate d'alumine, *Répertoire de chimie appliquée*, t. III; *Ann. de phys. et de chim.*, 4e série, t. V.
Silicates doubles d'alumine et de chaux, *Ann. de phys. et de chim.*, 4e série, t. VII.
Silicates doubles de lithine et d'alumine (Hautefeuille), *Compt. rend.*, t. XC.
Production artificielle de feldspath à base de baryte, de strontiane et de plomb, correspondant à l'oligoclase, au labrador, à l'anorthite (Fouqué et Michel Lévy), *Compt. rend.*, t. XC, et *Bull. de la Soc. min.*, t. III.
Silicate de manganèse, *Bull. de la Soc. chim.*, t. III.
Silicate ferreux, *Répertoire de chim. appliquée*, t. V.
Silicate de fer colloïdal, *Bull. de la Soc. chim.*, t. VIII.
Silicate double de sesquioxyde de fer et de potasse correspondant à l'amphigène (Hautefeuille), *Compt. rend.*, t. LXL.
Silicate de zinc, *Répertoire de chimie pure*, t. III.
Silicate de plomb. *Répert. de chim. pure*, t. IV; *Répert. de chim. appliquée*, t. IV.
Silico-aluminate de soude (Lechatelier), sa dialyse, *Compt. rend.*, t. LIII; *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXII, t. XXXVI.
Études sur quelques silicates et titanates (Hautefeuille), *Compt. rend.*, t. LIX.
Silicotitanates de soude (Hautefeuille), *Compt. rend.*, t. XC.
Silicotungstates, *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. LXIX : 4e série, t. III.
Silicomolybdates (Parmentier), *Compt. rend.*, t. XCII.
Pour les silicates naturels voir surtout le *Traité de minéralogie* de Descloizeaux ; le *Lehrbuch* de Tschermak; les mémoires originaux dans le *Bull. de Soc. de min. franç.*, le *Mineralogical Magazine;* le recueil des *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paleontologie;* le recueil des *Zeitschrift für Kristallographie de Groth*, le *Mineralogical Mittheilungen* de Tschermak.

## Analyse des silicates.

Méthode générale d'analyse pour les silicates solubles dans les acides, pour les silicates insolubles. Emploi de la chaux (Deville), *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. XXXVIII.

Attaque des silicates par l'oxyde de plomb, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXIX.
Attaque des silicates par la baryte, dosage des alcalis, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXV; *Compt. rend.*, t. LXXXI.
Attaque des silicates par le fluorhydrate d'ammoniaque, *Répert. de chim. pure*, t. II.
Attaques des silicates pour analyse en général, *Bull. de la Soc. chim.*, t. II, t. XII, t. XIV.
Dosage de l'eau dans les silicates, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXXII.
Dosage des alcalis, *Bull. de la Soc. chim.*, t. II, t. IV, t. XVI, t. XXV.
Dosage de l'oxyde ferreux. *Bull. de la Soc. chim.*, t. X, t. XXXIII.
Dosage du sesquioxyde de fer, *Bull. de la Soc. chim.*, t. II.
Dosage de l'alumine, *Bull. de la Soc. chim.*, t. II.
Recherches du fluor, *Même recueil*, t. VII.
Séparation du fluor de l'acide borique et de la silice, *Compt. rend.*, t. LXXX.
Séparation de l'acide titanique, *Bull. de la Soc. chim.*, t. II.

### Composés ternaires de silicium, d'oxygène et d'hydrogène.

Anhydride siliciformique (Friedel et Ladenburg), *Bull. de la Soc. chim.*, t. VII; *Ann. de phys. et de chim.*, 4e série, t. XXIII.
Protoxyde de silicium hydraté (Wœhler), *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. LII, t. LIII.
Nouvel oxyde (Woehler), *Compt. rend.*, t. XLIV.
Combinaisons ternaires de silicium, d'hydrogène et d'oxygène (Woehler), *Ann. de phys. el de chim.*, 2e série, t. LIX et t. LXIX.
Silicon (Woehler), propriétés, préparation, composition, action de la lumière, action de l'eau, *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. LXIX; *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIV.
Leucon (Woehler), *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. LXIX.

### Sulfure de siliçium.

Sulfure de silicium (Fremy), préparation et propriétés, *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. XXXVIII.
Sulfure de silicium (Sabatier), préparations, propriétés thermochimiques, *Ann. de phys. et de chim.*, 5e série, t. XXII. — *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXXVIII.

### Azoture de silicium.

Azoture de silicium (Woehler), *Poggendorff's Annalen*, t. CII.
Azoture de silicium (Schutzemberger). *Compt. rend.*, t. XCIX. — *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXXII.
Combinaisons $Si^2Az^{10}Cl^5H$ et $Si^2Az^5H$, *mêmes renvois*.
Influence de l'azote sur la volatilisation apparente du silicium (Schutzemberger et Colson), *Compt. rend.*, t. XCIV.

### Composés carbosiliciés.

Carbone et silicium (Colson), *Compt. rend.*, t. XCIV. — *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXXVIII.
Oxygène, carbone et silicium (Schutzemberger et Colson), *Compt. rend.*, t. XCII. — *Bull. de la chim.*, t. XXXV.
Azote, carbone et silicium (Schutzemberger et Colson), *Compt. rend.*, t. XCII.
Soufre, carbone et silicium (Colson), *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXXVII.

### Fluorure de silicium

Fluorure de silicium. — Préparation, propriétés, *Ann. de phys. et de chim.*, 1re série.
Action de l'alcool, *Répert. de chim. pure*, t. I.
Action sur la zircone, *Ann. de phys. et de chim.*, 4e série, t. V.
Action de l'essence de térébenthine, *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. XXXVIII.
Sous-fluorure de silicium. *Bull. de la Soc. chim.*, t. XVI.
Mesure de la quantité de chaleur dégagée par sa réaction sur l'eau (Hammerl), *Compt. rend.*, t. XC.

### Acide fluosilicique.

Acide fluosilicique, préparation et propriétés, *Ann. de phys. et de chim*, 1re série,
Hydrate solide cristallisé, *Compt. rend.*,
Densité de ses solutions (Stolba), *Bull. de la Soc. chim.*, t. I.

Dosage dans ses sels, *Répertoire de chimie pure*, t. V.
Emploi dans l'analyse, *Bull. de la Soc. chim.*, t. CXVI et *Poggendorff's Annalen*, t. LXXX.
Emploi dans l'analyse quantitative (H. Rose), *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. XXXI.
Emploi pour l'attaque des feldspaths, kaolins et argiles, *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. LXI.
Emploi dans les sucreries, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XI.
Action de l'acide borique sur l'acide fluosilicique, *Bull. de la Soc. chim.*, t. IV.
Fluosilicate de sodium, *Bull. de la Soc. chim.*, t. I.
— de potassium, *même recueil*, t. I; t. X.
— de rubidium, t. IX.
— de cæsium, t. X.
— de thallium, t. II, t. III.
— de lithium, t. II.
— de magnésium, t. VII.
— de calcium, t. XXI.
— de baryum, t. VI.
— de cuivre, t. XXI.
— de glucinium, t. XXI.
— de thorium, t. XXI.
— d'yttrium, t. III, t. XVIII.
— de baryum, t. XXI.
— d'erbium, t. XVIII.
Fluosilicates de mercure, *Répertoire de chimie pure*, t. III.
Fluosilicate d'éthyle, *même recueil*, t. I.
Flosilicate d'aniline, *même recueil*, t. I.
Fluosilicate d'ammoniaque. — Préparation, forme cristalline, composition, *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. LX.
Fluosilicate de manganèse, *même recueil*, 3e série, t. LX.
Fluosilicate de nickel, *Poggendorff's Annalen*, t. CXXXV.

## Chlorures de silicium.

Préparation du chlorure de silicium (Ebelmen), propriétés, *Ann. de phys. et de chim.*, 1re série,
Densité, *Répert. de chimie pure*, t. III, *Bull. de la Soc. chim.*, t. X, *Poggendorff's Annalen*, t. CXXXI.
Indices de réfraction, *Bull. de la Soc. chim.*, t. X, *Poggendorff's Annalen*, t. CXXXI.
Chaleur spécifique, *Poggendorff's Annalen*, t. LXII.
Décomposition par le sodium, *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. XLIX.
Réduction par le zinc, *Répertoire de chim. pure*, t. V.
Action de la chaleur, *Bull. de la Soc. chim.*, t. IX.
Action de la porcelaine, *même recueil*, t. XIX.
Action de l'acide acétique, *même recueil*, t. VII.
Action de l'acide iodhydrique, *même recueil*, t. VII.
Action du silicium sur le chlorure de silicium (Troost et Hautefeuille), *même recueil*, t. XVI.
Action de l'oxygène (Troost et Hautefeuille), *même recueil*, t. XVI.
Action du zinc éthyle, *Répertoire de chim. pure*, t. V.
Chaleur dégagée par la réaction du chlorure de silicium sur l'eau (Berthelot), *Compt. rend.*, t. LXXXVI.
Même sujet (Thomsen), *Poggendorff's Annalen*, t. CXXXIX.
Chaleur de formation du chlorure de silicium (Troost et Hautefeuille), *Compt. rend.*, t. LXX; *Bull. de la Soc. chim.*, t. XIII; *Ann. de phys. et de chim.*, 5e série, t. IX.
Sous-chlorures de silicium (Friedel), *Compt. rend.*, t. LXXIII.
Sur l'hexachlorure et l'hexabromure de silicium (Troost et Hautefeuille), *Compt. rend.*, t. LXXIII. — *Bull. de la Soc. chim.*, t. XVI.
Mémoire sur le silicium, ses sous-fluorures, sous-chlorures (Troost et Hautefeuille), *Ann. de phys. et de chim.*, 5e série, t. VII. — *Compt. rend.*, t. LXXIII. — *Bull. de la Soc. chim.*, t. XVI.
Sur quelques réactions des chlorures de silicium (Troost et Hautefeuille), *Compt. rend.*, t. LXXV.
Sur l'existence d'un protochlorure de silicium (Woehler), *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série,
Sur un nouveau chlorure de silicium (Woehler), *Compt. rend.*, t. XLIV.
Oxychlorure de silicium (Friedel et Ladenburg), *Compt. rend.*, t. LXVI.
Oxychlorures et dérivés organiques des oxychlorures (Troost et Hautefeuille), *Ann. de phys. et de chim.*, 5e série, t. VII. — *Bull. de la Soc. chim.*, t. XVI.

Action de la chaleur sur les oxychlorures de silicium (Troost et Hautefeuille), *Compt. rend.*, t. LXXIV.
Silici-chloroforme (Friedel et Ladenburg), propriétés, *Ann. de phys. et de chim.*, 4e série, t. XXIII.
Silici-chloroforme (Friedel et Ladenburg), préparation; constitution; action de l'alcool; action de l'eau, *Bull. de la Soc. chim.*, t. VII.
Nouvelles combinaisons du silicium (Woehler et Buff), chlorhydrate de chlorure, *Compt. rend.*, t. XLIV; *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. LII.
Sur un chlorosulfhydrate de silicium (Is. Pierre), *Ann. de phys. et de chim* , 3e série, t. XXIV.
Sur un mercaptan silicique (Friedel et Ladenburg), *Compt. rend.*, t. LXIV; *Bull. de la Soc. chim.*, t. VII.

**Bromures de silicium.**

Préparation et propriétés du bromure de silicium (Sérullas), *Ann. de phys. et de chim.*, 2e série.
Sesquibromure de silicium (Friedel), *Bull. de la Soc. chim.*, t. X.
Hexabromure de silicium (Troost et Hautefeuille), *Compt. rend.*, t. LXXIII.
Bromhydrate de bromure (Woehler), *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. LII, et *Annales de Poggendorff*, t. CII.
Chaleur dégagée par la réaction du bromure de silicium sur l'eau (Berthelot), *Compt. rend.*, t. LXXXVI.

**Iodures de silicium.**

Préparation et propriétés de l'iodure de silicium (Friedel), *Ann. de phys. et de chim.*, 4e série, t. XXV; *Compt. rend.*, t. LXVII.
Iodure de silicium (Friedel), formation, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XI, t. XII.
Action du zinc éthyle, *même recueil*, t. XII.
Action de l'eau, *même recueil*, t. XII.
Transformation en orthosilicate d'éthyle, *même recueil*, t. XVII.
Chaleur dégagée par la réaction de l'iodure de silicium sur l'eau (Berthelot), *Compt. rend.*, t. LXXXVII.
Siliciodoforme (Friedel), préparation, propriétés, *Ann. de phys. et de chim.*, 4e série, t. XXV; *Compt. rend.*, t. LXVII, *Bull. de la Soc. chim.*, t. X.
Iodhydrate d'iodure (Woehler), *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. LII.

**Hydrogène silicié.**

Production de l'hydrogène silicié (Woehler), *Ann. de phys. et de chim.*, 3e série, t. LII, et *Poggendorff's Annalen*, t. CII.
Recherches sur l'hydrogène silicié (Ogier), *Ann de phys. et de chim.*, 5e série, t. XX.
Recherche thermochimique (Ogier), *même renvoi*, et *Compt. rend.*, t. LXXXVIII.
Nouvel hydrure de silicium (Ogier), *Compt. rend.*, t. XXXIX.

**Composés organiques du silicium.**

Combinaisons du silicium avec les radicaux hydrocarbonés (Friedel et Crafts), *Ann. de phys. et de chim.*, 4e série, t. IX, *Compt. rend.*, t. LVI.
Sur quelques combinaisons du silicium et sur les analogies de cet élément avec le carbone (Friedel et Ladenburg), *Compt. rend.*, t. LXIV.
Silicium méthyle (Friedel et Crafts), *Ann. de phys. et de chim.*, 4e série, t. IX, *Bull. de la Soc. chim.*, t. III.
Silicium éthyle (Friedel et Crafts), préparation, — densité de vapeur, — action du brome, — action de l'iode, — action simultanée du brome et de l'iode, — action du chlore, — oxydation, *Ann. de phys. et de chim.*, 4e série, t. IX.
Silicium éthyle, *Deutsche chemische Gesellschafts*, t. V.
Degrés d'oxydation, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XVI.
Dérivés chlorés, *même recueil*, t. IV, et *Ann. de phys. et de chim.*, 4e série, t. IX.
Dérivés acétiques, *Bull. Soc. chim.*, t. IV.
Sur un alcool nouveau dans lequel une partie du carbone est remplacée par du silicium (Friedel et Crafts), *Compt. rend.*, t. LXI.
Silicium éthyle-méthyle, *Ann. de phys. et chim.*, 4e série, t. XIX.
Silicium propyle, *Deutsche chemische Gesellschafts*, t. XIV.
Composés silicopropyliques, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXXVII.
Silicium allyle, *Handbuch der organische Chemie*, 1881.
Silicium phényle, *Bull. Soc. chim.*, t. XX.

Silicium diphényldiéthyle, *même recueil*, t. XXII.
Silicium phényltriéthyle, *même recueil*, t. XXII, et *Deutsche chemische Gesells.*, t. VII.
Silicium crésyle, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXII.
Hydrure de silicium triéthyle, *même recueil*, t. XVIII.
Sur la série éthylique du silicium (Friedel et Ladenburg), *Compt. rend.*, t. LXVIII.
Silicium hexéthyle (Friedel et Ladenburg), *Bull. de la Soc. chim.*, t. XII.
Éthers siliciques (Ebelmen), *Compt. rend.*, t. XIX, et *Ann. de phys. et de chim.*, t. XVI.
Silicate de méthyle (Friedel et Crafts), *Bull. de la Soc. chim.*, t. III.
Action du zinc éthyle, *même recueil*, t. XIX.
Préparation du silicate de méthyle, densité des vapeurs, *Ann. de phys. et de chim*, 4e série, t. IX.
Silicate d'éthyle, préparation, propriétés (Friedel et Crafts), *Ann. de phys. et de chim.*, 4e série, t. IV.
Autre préparation, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXV.
Silicate d'allyle, action du chlorure de silicium, *Répertoire de chimie pure*, t. V.
Action du chlorure d'acétyle, *même renvoi.*
Action du chlorure d'amyle, *même renvoi.*
Action du zinc éthyle, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XVI.
Action du zinc méthyle, *même recueil*, t. XXI.
Action de l'acide borique, *Ann. de phys. et de chim.*, t. IX.
Action des anhydrides, *même renvoi.*
Recherches thermiques sur l'éther silicique (Ogier), *Ann. de phys. et de chim.*, 5e série, t. XX; *Compt. rend.*, t. LXXXVIII.
Silicate diméthyldiéthylique, *Ann. de phys. et de chim.*, 4e série, t. IX.
Silicate monoéthyltriméthylique, *même renvoi.*
Silicate triéthylmonométhylique, *même renvoi.*
Silicate de butyle, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXI.
Silicate d'amyle, *Ann. de phys. et de chim.*, 4e série, t. IX.
Silicate monoamyltriéthylique, *même renvoi.*
Silicate diéthyldiamylique, *même renvoi.*
Silicate monoéthyltriamylique, *même renvoi.*
Polysilicate d'éthyle (Friedel et Crafts), *Ann. de phys. et de chim.*, 4e série, t. X.
Silicate hexéthylique (Friedel et Crafts), *Ann. de phys. et de chim.*, 4e série, t. IX, et *Répertoire de chimie pure*, t. V.
Sur quelques dérivés des oxychlorures de silicium (Troost et Hautefeuille), *Compt. rend.*, t. LXXV.
Tétrasilicate octoéthylique (Troost et Hautefeuille), *Bull. de la Soc. chim.*, t. XIX.
Composés silicopropioniques (Ladenburg), *Bull de la Soc. chim.*, t. XVI, t. XIX.
Silico-diéthyldiacétone (Ladenburg), *même recueil*, t. XVI.
Éther silico-diéthyldiacétonique, *même renvoi.*
Ether méthylsilicopropionique tribasique, *Deutsche chemische Gesells.*, t. V.
Action des chlorures acides sur l'éther silicopropionique, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIV.
Sur quelques dérivés du radical silico-allyle (Friedel et Ladenburg), *Compt. rend.*, t. LXVI.
Composés silico-acétiques (Ladenburg), *Deutsche chemische Gesells.*, t. VI.
Silico-acétate d'éthyle, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXI.
Composés silicobenzoïques (Ladenburg), *Deutsche chemische Gesellschafts*, t. VI.
Silicobenzoate d'éthyle, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XX.
Composés silicotolyliques (Ladenburg), *Deutsche chemische Gesellschafts*, t. VII.
Siliciformiate d'éthyle (Friedel et Ladenburg), *Ann. de phys. et de chim.*, 4e série, t. XXIII, et *Bull. de la Soc. chim.*, t. VII.
Composés silicoheptyliques, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XVI et t. XVII.
Triéthylsilicol (Ladenburg), *même recueil*, t. XVII.
Oxyde de silicium triéthyle, *même recueil*, t. IX, t. XVI, t. XVII, et *Ann. de phys. et de chim.*, 4e série, t. IX.
Oxyde de silicium diéthyle, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIV.
Acide silicopropionique (Friedel et Ladenburg), *Compt. rend.*, t. LXX.
Acide silicobenzoïque (Ladenburg), *Bull. de la Soc. chim.*, t. XX.
Acide silicotoluique, *même recueil*, t. XX.
Anhydride silico-acétique (Friedel et Ladenburg). *Bull. de la Soc. chim.*, t. VII.

---

2611. — Imprimerie A. Lahure, rue de Fleurus, 9, à Paris.

# TABLE DES MATIÈRES

## BORE.

## SILICIUM.


BIBLIOTHÈQUE